



TITLE:

粉体系高流動コンクリートの高品質化のための材料設計(
Dissertation_全文)

AUTHOR(S):

加藤, 弘義

CITATION:

加藤, 弘義. 粉体系高流動コンクリートの高品質化のための材料設計. 京都大学, 2002, 博士(工学)

ISSUE DATE:

2002-09-24

URL:

<https://doi.org/10.14989/doctor.k9792>

RIGHT:

粉体系高流動コンクリートの
高品質化のための材料設計

2002 年 9 月

加 藤 弘 義

粉体系高流動コンクリートの
高品質化のための材料設計

2002 年 9 月

加 藤 弘 義

—目次—

第1章 緒言

1.1 研究の目的	1
1.2 研究の構成	2

第2章 既往の研究

2.1 混和材料の定義	7
2.2 粉体系高流動コンクリートの流動性の変化に与える粉体材料の特性の影響 に関する既往の研究	7
2.2.1 ポリカルボン酸系高性能 AE 減水剤を添加したセメントペーストの流動性の 変化に関する既往の研究	7
2.2.2 粉体系高流動コンクリートの流動性の変化に関する既往の研究	12
2.2.3 混和材が粉体系高流動コンクリートの流動性に与える影響に 関する既往の研究	13
2.3 コンクリートの自己収縮に与える混和材の影響ならびに自己収縮の低減方法に 関する既往の研究	13
2.3.1 自己収縮の定義	14
2.3.2 高炉スラグ微粉末および石灰石微粉末がコンクリートの自己収縮に与える 影響に関する既往の研究	14
2.3.3 自己収縮の低減方法に関する既往の研究	15
2.4 高炉スラグ微粉末による塩化物イオンの固定と鉄筋防食性能に関する既往の研究	16
2.4.1 高炉スラグ微粉末による塩化物イオンの固定に関する既往の研究	16
2.4.2 高炉スラグ微粉末の鉄筋防食性能に関する既往の研究	16

第3章 ポリカルボン酸系高性能 AE 減水剤による粒子の分散効果に

与える硫酸イオンの影響

3.1 本章の目的	23
3.2 高性能 AE 減水剤の立体障害効果に与える硫酸イオンの影響	24
3.2.1 実験概要	24
3.2.2 粒子の分散効果に与えるイオン種および濃度の影響	25
3.2.3 PC の立体障害効果に与える硫酸イオンの影響	28
3.3 石灰石微粉末ペーストの流動性に与えるセッコウの影響	31
3.3.1 実験概要	31
3.3.2 石灰石微粉末ペーストの流動性に与えるセッコウの影響	31
3.3.3 セッコウが流動性に影響を与える機構	32

3.4 本章のまとめ	34
第4章 ポリカルボン酸系高性能 AE 減水剤を添加したセメントペーストの流動性に与える硫酸イオンの影響	
4.1 本章の目的	37
4.2 ポリカルボン酸系高性能 AE 減水剤を添加したセメントペーストの流動性に与えるセッコウおよび硫酸アルカリの影響	39
4.2.1 実験概要	39
4.2.2 流動性に与えるセッコウの影響	40
4.2.3 流動性に与える硫酸アルカリの影響	43
4.2.4 流動性に与える硫酸イオンの影響およびその機構	45
4.3 普通ポルトランドセメントを使用したセメントペーストの流動性に与えるセッコウおよび硫酸アルカリの影響	46
4.3.1 実験概要	46
4.3.2 流動性に与えるセッコウの影響	47
4.3.3 流動性に与える硫酸アルカリの影響	49
4.4 ポリカルボン酸系高性能 AE 減水剤の吸着特性および立体障害効果に与える硫酸イオンの影響	50
4.4.1 実験概要	50
4.4.2 流動性に与える硫酸アルカリの影響	50
4.4.3 PC の吸着特性に与える硫酸イオンの影響	52
4.4.4 硫酸イオンによる流動性の変化に与える PC 吸着量の影響	53
4.4.5 初期水和性状と流動性の関係	54
4.4.6 流動性の変化に与える立体障害効果の影響	55
4.4.7 硫酸イオンによる流動性低下の機構	56
4.5 ポリカルボン酸系高性能 AE 減水剤を添加したセメントペーストの流動性に与える温度の影響	57
4.5.1 実験概要	57
4.5.2 流動性に与える温度の影響	57
4.5.3 PC 吸着層に与える温度の影響	58
4.5.4 PC 吸着量に与える温度の影響	59
4.5.5 ペースト液相中の硫酸イオン濃度に与える温度の影響	59
4.5.6 PC によるセメント粒子の分散効果に与える温度の影響	61
4.6 ポリカルボン酸系高性能 AE 減水剤を添加したセメントペーストの流動性に与える混和材の影響	62
4.6.1 実験概要	62
4.6.2 ペーストの流動性に与える混和材の影響	63

4.6.3	混和材による流動性の向上効果の機構	63
4.6.4	PC 添加量が異なる場合の混和材の影響	66
4.7	高炉スラグ微粉末中のセッコウがポリカルボン酸系高性能 AE 減水剤を添加した セメントペーストの流動性に与える影響	70
4.7.1	実験概要	70
4.7.2	流動性に与えるセッコウの影響	71
4.7.3	セッコウが流動性に影響を与える機構	71
4.8	本章のまとめ	76
第5章 粉体系高流動コンクリートの流動性制御のための材料設計		
5.1	本章の目的	79
5.2	普通ポルトランドセメントの材料設計	80
5.2.1	実験概要	80
5.2.2	粉体系高流動コンクリートの流動性に与えるセメント中のセッコウの影響	81
5.2.3	粉体系高流動コンクリートの流動性に与えるセメント中の 硫酸アルカリの影響	82
5.2.4	セメント中のセッコウおよび硫酸アルカリと粉体系高流動コンクリート の流動性	83
5.3	混和材を使用した粉体系高流動コンクリートの流動性制御	86
5.3.1	実験概要	86
5.3.2	高炉スラグ微粉末を使用した粉体系高流動コンクリートの流動性	87
5.3.3	高炉スラグ微粉末中のセッコウが粉体系高流動コンクリートの流動性 に与える影響	88
5.3.4	石灰石微粉末を使用した粉体系高流動コンクリートの流動性	89
5.4	本章のまとめ	91
第6章 粉体系高流動コンクリートの自己収縮低減に関する研究		
6.1	本章の目的	93
6.2	石灰石微粉末が粉体系高流動コンクリートの自己収縮特性に与える影響	95
6.2.1	実験概要	95
6.2.2	強度特性に与える石灰石微粉末の影響	97
6.2.3	自己収縮ひずみに与える石灰石微粉末の影響	99
6.2.4	自己収縮特性に与える空隙構造および水和特性の影響	101
6.3	高炉スラグ微粉末を使用した粉体系高流動コンクリートの自己収縮特性に 与える石灰石微粉末の影響	104
6.3.1	実験概要	104
6.3.2	自己収縮ひずみに与える石灰石微粉末添加量の影響	105

6.3.3	割裂引張強度と自己収縮ひずみの関係	107
6.3.4	自己収縮特性に与える空隙構造および水和特性の影響	108
6.4	高炉スラグ微粉末を使用した粉体系高流動コンクリートの自己収縮特性に 与えるセッコウの影響	112
6.4.1	実験概要	112
6.4.2	自己収縮ひずみに与えるセッコウ添加量の影響	113
6.4.3	割裂引張強度と自己収縮ひずみの関係	113
6.4.4	自己収縮特性に与える空隙構造および水和特性の影響	116
6.4.5	流動性について	120
6.5	本章のまとめ	121
第7章 モルタル中の塩化物イオンの挙動と鉄筋腐食性状に与える高炉スラグ微粉末 ならびにセッコウの影響		
7.1	本章の目的	125
7.2	実験概要	127
7.2.1	使用材料	127
7.2.2	セッコウの添加量	127
7.2.3	セメントサスペンションによる塩化物イオン固定率の測定および 水和物の観察	127
7.2.4	モルタルによる塩化物イオンの挙動と鉄筋腐食の検討	128
7.3	セメントサスペンションにおける塩化物イオンの固定性状に与える 高炉スラグ微粉末ならびにセッコウの影響	131
7.3.1	塩化物イオンの固定率	131
7.3.2	水和物の観察	131
7.4	モルタル中の塩化物イオンの挙動と鉄筋腐食性状に与える高炉スラグ微粉末 ならびにセッコウの影響	135
7.4.1	内在塩化物イオンの影響 (W/B=0.50 の場合)	135
7.4.2	内在塩化物イオンの影響 (W/B=0.33 の場合)	143
7.4.3	外来塩化物イオンの影響	147
7.4.4	塩化物イオン含有量の上限值	151
7.5	本章のまとめ	152
第8章 総括		
8.1	本研究で得られた結果	157
8.2	高品質化のための材料設計	160
8.3	今後の課題と展望	161

第1章 緒言

1.1 研究の目的

高流動コンクリートは、岡村らが提唱、開発した「ハイパフォーマンスコンクリート」に端を発しており^{1),2)}、施工性の向上、省力化を実現する高い流動性と自己充填性を最大の特徴とするものである。多くの研究者により配合技術が確立され、すでに多くの使用実績がある³⁾。高流動コンクリートの特徴である自己充填性は、打設後のコンクリート硬化体の緻密化、均質化に通ずることから、コンクリート構造物の耐久性向上についても期待されている⁴⁾。

高流動コンクリートは、材料分離抵抗性を付与する手法により粉体系、増粘剤系ならびに併用系の3種類に分類される。本研究の対象とする粉体系高流動コンクリートは、セメント、混和材等の粉体材料を多量に使用することにより材料分離抵抗性を付与するものであり、粉体材料の使用量はコンクリート 1m³あたり 400～600kg が標準的である。多量の粉体材料を使用するため、粉体系高流動コンクリートの水粉体比は 30～40% となるのが一般的である。そのため、流動性を付与する材料としてセメント分散剤、特に高性能 AE 減水剤の使用が必須となっている。なかでも、高い減水効果と流動性保持性能を有するポリカルボン酸系と称されるタイプの高性能 AE 減水剤の使用実績が多い^{3),4),5)}。粉体系高流動コンクリートは、粉体材料と高性能 AE 減水剤との組み合わせの最適化により、高い流動性と自己充填性を実現するものであるといえる。

すでに多くの使用実績がある粉体系高流動コンクリートであるが、これまでの研究ならびに実施工を通じて、品質上の課題がいくつか挙げられている⁴⁾。粉体材料の特性に着目した検討が重要であると考えられる課題は、以下の通りである。

粉体系高流動コンクリートの基本的な性能である流動性に関して、以下の課題が挙げられている^{4),6),7)}。

(1) 材料の組み合わせによる流動性の変化

粉体材料の組み合わせ、あるいは高性能 AE 減水剤との組み合わせによる流動性の変化

(2) 流動性の経時変化

(3) 流動性の温度依存性

これらの現象は、高流動コンクリートの製造あるいは品質管理を困難とする要因になっており、高流動コンクリートのさらなる普及のためにも、流動性の制御が必要であろう。これらの現象に対する取り組みは化学混和剤の性能改善が中心であり、粉体材料の材料設計からのアプローチは少ないのが現状である。多量の粉体材料を使用する粉体系高流動コンクリートにおいては、粉体材料がこれらの現象に与える影響を把握し、材料設計へ反映させることが重要であると考えられる。

硬化後の性能に関する課題としては、自己収縮の増大が挙げられる^{8),9)}。自己収縮は、セメ

ント系材料の水和反応に起因する収縮であり、高強度、高流動コンクリートのような低水結合材比のコンクリートにおいてより顕著に認められる。これらのコンクリートにおいては、自己収縮がひび割れ発生の原因になり得るとの指摘がなされている¹⁰⁾。粉体系高流動コンクリートに使用される材料に関しては、高炉スラグ微粉末を使用した場合に自己収縮が増加する傾向にあることが示されている^{8),9)}。自己収縮の低減方法としては、収縮低減剤あるいは膨張材の使用が考えられるが、経済性を考慮するとより汎用性の高い材料での低減が望ましい¹¹⁾。

耐久性に関しては、コンクリート硬化体の緻密化、均質化により物理的な性能が向上することから、従来のコンクリートに比べて向上すると考えられている⁴⁾。しかし、従来の検討例は、各種物性を確認する内容のものが多く、粉体材料の化学的性質に着目した検討例は少ない。多量の粉体材料を使用する粉体系高流動コンクリートにおいては、化学的性質に着目した検討も重要であると考えられる。特に、コンクリート構造物の長期耐久性を予測するためには、物性の確認に加えて、このような基礎的なデータの蓄積も重要であろう^{12),13)}。

以上より、本研究は、粉体系高流動コンクリートの品質上の課題である流動性の変化、すなわち材料の組み合わせによる変化、経時変化ならびに温度依存性、と自己収縮を低減するための粉体材料の設計条件を提案し、提案した設計条件が鉄筋防食性能に与える影響について、塩化物イオンの挙動と空隙構造に着目し検討することを目的とする。耐久性に関する項目は多岐にわたるが、本研究では、コンクリート構造物の耐久性を確保するうえで重要であると考えられる鉄筋防食性能について検討する。

1.2 研究の構成

本研究では、粉体材料として、普通ポルトランドセメント、高炉スラグ微粉末ならびに石灰石微粉末を使用する。混和剤は、ポリカルボン酸系高性能 AE 減水剤を使用する。汎用性の高いこれらの粉体材料の改良あるいは組み合わせにより、高品質化を可能とする設計条件を提案する。

本研究は、Fig. 1.1 に示すように、全 8 章から構成される。

第 1 章「緒言」では、研究の目的ならびに研究の構成を示す。

第 2 章「既往の研究」では、粉体系高流動コンクリートの流動性の変化に与える粉体材料の特性の影響、コンクリートの自己収縮に与える混和材の影響と自己収縮の低減方法ならびに高炉スラグ微粉末による塩化物イオンの固定と鉄筋防食性能に関する既往の研究を整理し、本研究における課題との関連を明らかにする。

第 3 章から第 5 章までが、流動性の制御に関する検討である。ポリカルボン酸系高性能 AE 減水剤の分散作用機構に影響を与える要因を把握するところから出発し、ペーストレベルでの検討を経て、最終的に粉体系高流動コンクリートの流動性を制御するための粉体材料の設計条件を提案する。

第3章「ポリカルボン酸系高性能 AE 減水剤による粒子の分散効果に与える硫酸イオンの影響」では、ポリカルボン酸系高性能 AE 減水剤（以下 PC）による粒子の分散効果に与えるペースト液相中のイオン種および濃度の影響を把握するとともに、その作用機構について考察を行なう。ここでの検討には、セメントペーストのモデル系として石灰石微粉末ペーストを使用し、セメントの水和反応の影響を排除することにより、PC の作用機構に与えるイオンの影響をより的確に把握する。ペースト液相中に存在するイオンの中で、特異的な挙動を示す硫酸イオンに着目し、硫酸イオンが PC による分散作用に与える影響のメカニズムについて考察を加える。

第4章「ポリカルボン酸系高性能 AE 減水剤を添加したセメントペーストの流動性に与える硫酸イオンの影響」では、第3章の結果を踏まえ、PC を添加したセメントペーストの流動性に影響を与える要因としてセメント中のセッコウおよび硫酸アルカリに着目し、これらの要因が流動性に与える影響を把握する。この時、ペースト液相中の硫酸イオンに着目し、セッコウおよび硫酸アルカリが PC 添加セメントペーストの流動性に与える影響の機構について考察する。また、温度条件が PC 添加セメントペーストの流動性に与える影響を把握し、ペースト液相中の硫酸イオン濃度の変化からその機構を考察する。さらに、PC 添加セメントペーストの流動性に与える混和材の影響を把握し、その機構についてもペースト液相中の硫酸イオンの挙動を中心に考察を加える。

第5章「粉体系高流動コンクリートの流動性制御のための材料設計」では、粉体系高流動コンクリートの流動性の変化を低減するための粉体材料の材料設計あるいは選定の条件を提案する。セメントペーストでの検討結果を踏まえ、普通ポルトランドセメント中のセッコウおよび硫酸アルカリ、高炉スラグ微粉末中のセッコウに着目し、材料設計あるいは選定の条件を提案する。

第6章「粉体系高流動コンクリートの自己収縮低減に関する研究」では、粉体系高流動コンクリートの自己収縮低減を目的として、石灰石微粉末および高炉スラグ微粉末中のセッコウが自己収縮特性に与える影響を把握する。この検討をもとに、石灰石微粉末とセッコウを対象とし、自己収縮の低減を可能とする材料設計の条件を提案する。さらに、空隙構造および水和生成物から石灰石微粉末およびセッコウが自己収縮特性に与える影響の機構について考察を加える。提案した設計条件から判断し、必要と思われる場合について流動性に関する照査を行う。

第7章「モルタル中の塩化物イオンの挙動と鉄筋腐食性状に与える高炉スラグ微粉末ならびにセッコウの影響」では、高炉スラグ微粉末ならびに高炉スラグ微粉末に添加されるセッコウが粉体系高流動コンクリートの鉄筋防食性能に与える影響を推定するために、塩化物イオンの挙動と鉄筋腐食性状についてセメントサスペンションあるいはモルタルレベルでの検討を行う。高炉スラグ微粉末ならびにセッコウが塩化物イオンの挙動と鉄筋腐食性状に与える影響を把握し、その機構を水和生成物の観察と硬化体の空隙構造の変化から検討する。検討の結果を踏まえ、鉄筋防食性能維持の観点から、高炉スラグ微粉末を粉体系高流動コンクリートに使用する場合の留意点を提案する。

第8章「総括」では、本研究の結果ならびに課題と展望を述べ、本研究の結論とする。

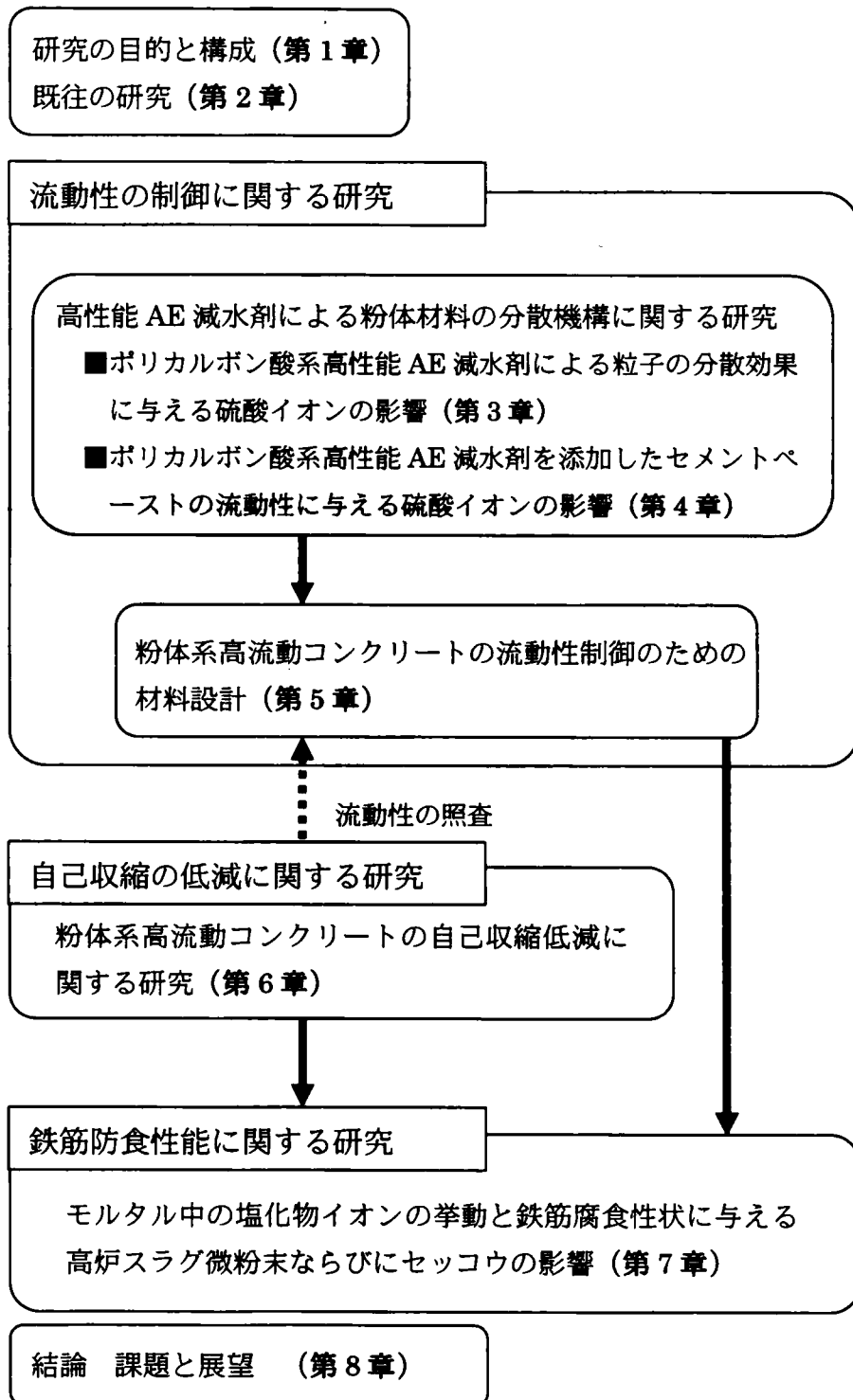


Fig. 1.1 本研究の構成

【参考文献】

- 1) 岡村 甫：信頼されるコンクリートの途、コンクリート工学、Vol.26、No.1、pp.9-11(1988)
- 2) 小澤一雅、前川宏一、岡村 甫：ハイパフォーマンスコンクリートの開発、コンクリート工学年次論文報告集、Vol.11、No.1、pp.699-704(1989)
- 3) 土木学会：高流動コンクリート施工指針(1998)
- 4) 土木学会：高流動コンクリートに関する技術の現状と課題、pp.41-88(1996)
- 5) 木之下光男：コンクリート用化学混和剤の最近の動向、化学工業、Vol.49、No.5、pp.383-391(1998)
- 6) 例えば 羽原俊祐、山田一夫：コンクリートにおけるセメントと有機混和剤との組合せによる相性問題、月刊生コンクリート、Vol.17、No.5、pp.23-31(1998)
- 7) 例えば 宇山征夫、櫛下町浩二、久保田芳弘、新開千弘、近松竜一：低熱ポルトランドセメントで高流動コンクリートを 20 万 m³、セメント・コンクリート、No.619、pp.10-17(1998)
- 8) 日本コンクリート工学協会：自己収縮研究委員会報告書、pp.7-12(1996)
- 9) 田澤榮一、宮澤伸吾：セメント系材料の自己収縮に及ぼす結合材および配合の影響、土木学会論文集、No.502/V-25、pp.43-52(1994)
- 10) 土木学会：コンクリート構造の時間依存性変形・ひび割れ評価－現状と今後の課題－、pp.61-66(2000)
- 11) 例えば 和泉意登志：高流動コンクリート（建築）、コンクリート工学、Vol.49、No.11、pp.41-43(1998)
- 12) 宮川豊章：土木コンクリート構造物のためのシナリオ－シナリオデザインへの招待－、セメント・コンクリート、No.632、pp.20-26(1999)
- 13) 日本コンクリート工学協会：材料設計とコンクリート構造物の性能に関するシンポジウム委員会報告書、pp.84-89(1999)

第2章 既往の研究

粉体系高流動コンクリートの配合設計および各種物性に関する研究例は多数あり、それらの成果はすでに多くの報告書、指針に取りまとめられている^{1),2),3),4)}。ここでは、粉体系高流動コンクリートの流動性の変化に与える粉体材料の特性の影響、コンクリートの自己収縮に与える混和材の影響と自己収縮の低減方法ならびに高炉スラグ微粉末による塩化物イオンの固定と鉄筋防食性能に関する既往の研究を整理し、本研究における課題との関連を明らかにする。

2.1 混和材料の定義

混和材料は、セメント、水および骨材以外の材料で、コンクリートやモルタルに所要の性能を付与するために使用される材料の総称である。混和材料は、混和材と混和剤に分類され、それぞれ以下のように定義される⁵⁾。

混和材

混和材料のうち、使用量が比較的多く、その容積をコンクリートの配合計算で考慮する必要のあるものをいい、多くは無機質粉末である。

混和剤

混和材料のうち、使用量が比較的少なく、それ自体の容積がコンクリートの配合計算において無視され得るものをいい、その種類、使用目的は多岐にわたる。

本研究の対象とする材料のうち、高炉スラグ微粉末ならびに石灰石微粉末は混和材、ポリカルボン酸系高性能 AE 減水剤は混和剤に該当する。

2.2 粉体系高流動コンクリートの流動性の変化に与える粉体材料の特性の影響に関する既往の研究

2.2.1 ポリカルボン酸系高性能 AE 減水剤を添加したセメントペーストの流動性の変化に関する既往の研究

粉体系高流動コンクリートに流動性を付与する材料として、高性能 AE 減水剤は必須の材料となっている。高性能 AE 減水剤は、その主成分によりいくつかのタイプに分類されるが、現在ではポリカルボン酸系と称されるタイプが主流となっている^{6),7)}。粉体系高流動コンクリートの流動性の変化に関する検討は、高性能 AE 減水剤によるセメント分散効果の変化に関する検討から出発する必要があると考えられる。ここでは、ポリカルボン酸系高性能 AE 減水剤（以下 PC）を対象として、セメント粒子の分散作用機構ならびにセメントペーストの流動性の変化に関する既往の研究を整理する。また、粉体系高流動コンクリートに使用される混和材のう

ち、本研究で取り扱う石灰石微粉末および高炉スラグ微粉末が PC 添加ペーストあるいはモルタルの流動性に与える影響ならびにその作用機構に関する既往の研究についてもまとめる。

a) PC によるセメント粒子の分散作用機構

PC は、主鎖とよばれる幹ポリマーと、それに結合している側鎖ポリマーから構成される⁸⁾。側鎖ポリマーはエチレンオキサイドで構成されるものが多い^{6),7),8)}。主鎖に導入される官能基の種類や側鎖の重合度等によりその化学構造は異なるが、主鎖と側鎖からなる基本的な構造は類似している^{6),7),8)}。一例として、本研究で使用する PC の推定される化学構造を Fig.2.1 に示す⁶⁾。

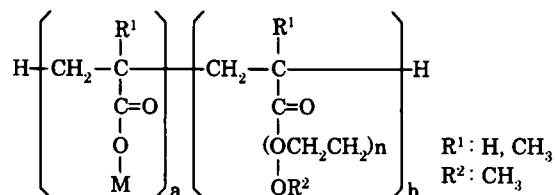


Fig. 2.1 Chemical structure of PC

PC によるセメント粒子の分散効果は、PC がセメント粒子表面に形成する高分子吸着層による立体障害効果により説明されている^{9),10),11),12)}。粒子間ポテンシャルの計算により、PC による立体障害反発ポテンシャルエネルギーは、PC の吸着層厚が大きいほどその効果が高いことが示されている^{11),12)}。PC の吸着層厚は、側鎖の重合度が高いほど大きくなる^{11),12)}。そのため、側鎖の重合度が高いほど PC によるセメント分散効果は高くなる傾向にあるが、最適な重合度が存在すると考えられている^{12),13),14),15)}。

PC によるセメント粒子の分散効果は、高分子吸着層による立体障害反発ポテンシャルエネルギーを主要因とすることから、ペースト液相中に存在するイオンの影響を受け難いと考えられている。そのため、イオン強度の高まる低水セメント比領域においても PC は高い分散効果を発揮すると考えられている^{13),16)}。しかし、PC の側鎖を構成する代表的なポリマーであるエチレンオキサイドの膨張係数は、溶媒中のイオンの影響を受け変化することが示されており、水溶液中に電解質が存在しない場合は 1.31 であるが、2M NaCl においては 1.22、2M CaCl₂では 1.36 となっている¹⁷⁾。また、Fig.2.2 に示すように、溶媒中のイオンの影響を受け PC の構造が変化することも示されている¹⁸⁾。これらの知見は、ペースト液相中のイオンが PC によるセメント粒子の分散効果に影響を与える可能性を示唆するものである。このことは、PC を添加したセメントペーストの流動性の変化との関連も示唆しており、詳細な検討が必要であると考えられる。

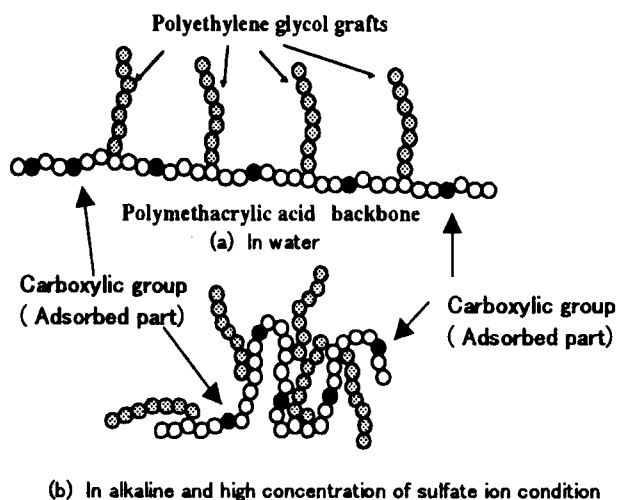


Fig. 2.2 Conformation model of PC¹⁸⁾

b)セメントとPCとの組み合わせによる流動性の変化

セメントと化学混和剤との組み合わせの変更、すなわち製造ロットや銘柄の違いにより、化学混和剤を添加したペースト、モルタルならびにコンクリートの流動性は変化することが知られている^{19),20),21),22)}。立体障害効果により高い分散効果を発揮するPCについても、セメントとの組み合わせにより同様の現象が生じることが確認されている^{21),22)}。このような現象は、セメントと混和剤との相性問題と称されており²²⁾、実用上問題が生じる可能性があるため、その解決が望まれている。

山口ら²³⁾は、18 ロットの普通ポルトランドセメントを使用し、PC を添加したセメントペーストおよびモルタルの流動性とセメントの特性値との相関を検討している。特性値としては、セメントの化学成分、3 率（水硬率(H.M.)、けい酸率(S.M.)、鉄率(I.M.)）、粉末度、Rosin-Rammler 線図の n 値、50%平均粒子径、f-CaO およびセッコウの種類を選択している。なお、3 率はセメントの製造工程において化学成分の管理指標として用いられるもので、Table 2.1 に示す式により算出される。また、Rosin-Rammler 線図の n 値は、粒度分布の傾きを表す指標である。検討の結果、Fig.2.3 に示すように、水溶性アルカリ量の増加にともない流動性が低下すること、練り上がり直後にはセッコウの種類との相関が認められるが10分後には認められなくなることを示している。また、PC 吸着量は流動性に大きな影響を与えないことも示している。大野ら²⁴⁾は、半水セッコウ量を調整した普通、早強および低熱ポルトランドセメントを使用し、PC を添加したセメントペーストの流動性と半水セッコウ量との関係を検討している。その結果、半水セッコウ量の増加にともない流動性が低下することを示している。同時に、硫酸アルカリが流動性へ与える影響を検討し、硫酸アルカリ添加量の増加にともない流動性が低下すること、PC 吸着量が減少することを示している。松久²⁵⁾らは、産出工場の異なる8種類の市販の普通ポルトランドセメントを使用し、PC 添加セメントペーストの流動性に与えるセメントの物理的キャラクターと化学的キャラクターの影響を検討している。ここでも、流動性と可溶性アルカリは負の相関を有することが示されている。

以上のように、セメントとPCとの組み合わせによるペーストあるいはモルタルの流動性の変化は、セメント中のセッ

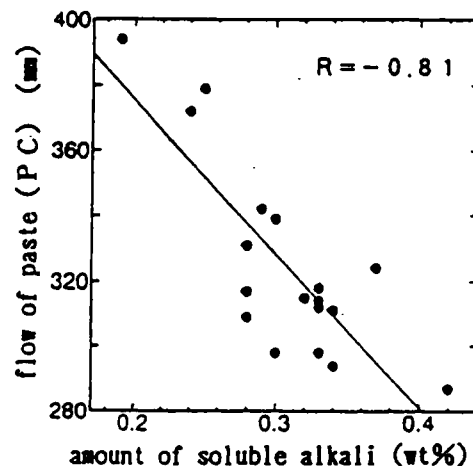


Fig. 2.3 Relationship between amount of soluble alkali and flow of paste with PC²³⁾

Table 2.1 H.M., S.M. and I.M.

H.M.	$(\text{CaO} - 0.7\text{SO}_3)/(\text{SiO}_2 + \text{Al}_2\text{O}_3 + \text{Fe}_2\text{O}_3)$
S.M.	$\text{SiO}_2/(\text{Al}_2\text{O}_3 + \text{Fe}_2\text{O}_3)$
I.M.	$\text{Al}_2\text{O}_3/\text{Fe}_2\text{O}_3$

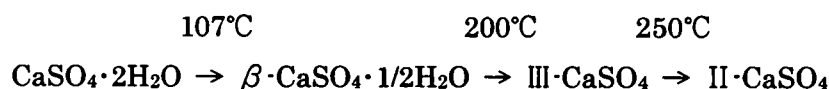
コウあるいは可溶性アルカリ、硫酸アルカリの影響を強く受けることが明らかになっている。しかし、その機構については明確に示されていない。粉体系高流動コンクリートの流動性の変化を検討する基本的な知見として、セメント中のセッコウあるいは硫酸アルカリがPCを添加したセメントペーストの流動性に与える影響を把握し、その作用機構について理解することが重要である。

c)ポルトランドセメント中のセッコウ

ポルトランドセメントには、クリンカー一鉱物のひとつである C_3A の急激な水和反応による急結を防ぐために、セッコウが添加される^{26),27),28)}。セッコウの添

加量は、適正な凝結性状が得られるよう調製される。凝結時間に与えるセッコウ添加の影響に関する検討例を Fig.2.4 に示す²⁸⁾。このような知見に基づき、現在使用されているポルトランドセメントのセッコウ添加量は、 SO_3 量換算で 2.0%程度に調製される場合が多い。本研究では、普通ポルトランドセメント中のセッコウに関する検討を行うが、セッコウの添加量は、現行の普通ポルトランドセメントの標準的な量である SO_3 量換算 2.0%程度の場合を対象とする。

ここで、セッコウに関する知見を整理する^{29),30),31),32)}。セッコウは、結晶水の数により二水セッコウ ($CaSO_4 \cdot 2H_2O$)、半水セッコウ ($CaSO_4 \cdot 1/2H_2O$) および無水セッコウ ($CaSO_4$) の3種類に分類される。さらに、結晶構造の違いにより半水セッコウには α 型と β 型、無水セッコウにはI型、II型、III型 α 、III型 β がある。大気中では、温度の上昇にともない次のように変化する²⁹⁾。



セッコウの溶解度は、Fig.2.5 に示すように、その種類により異なる³²⁾。接水直後の半水セッコウの溶解度は二水セッコウおよび無水セッコウに比べて高いが、時間の経過にともない二水セッコウとして析出する^{31),33)}。セメントの原料としては、主として二水セッコウが使用される³¹⁾。原料として二水セッコウを使用した場合も、製造工程において半水セッコウに変化する

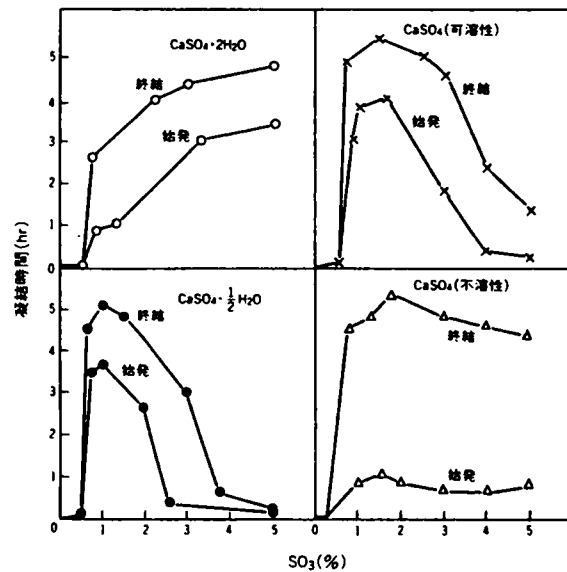


Fig. 2.4 Influence of calcium sulfate on setting time²⁸⁾

ことがある。流動性に与えるセメント中のセッコウの影響について検討する場合、二水セッコウと半水セッコウの性質の違い、特に溶解度の違いに着目する必要があると考えられる。

d) PC を添加したペーストあるいはモルタルの流動性の経時変化と温度の影響

岡村ら³⁴⁾は、普通ポルトランドセメント、中庸熟ポルトランドセメントおよび高ビーライト系セメントを使用し、PC を添加したモルタルの流動性に与える温度の影響を検討している。その結果、ビーライト量が少なく間隙質量が多いセメントでは、低温時は初期の流動性が低く、その後の経時変化が大きいこ

と、高温時には初期の流動性は高いが、その後経時的に減少することを示している。ビーライト量が多いセメントでは、温度による流動性の変化が小さいことも同時に示している。

名和ら³⁵⁾は、普通ポルトランドセメントを使用し、PC を添加したセメントペーストの流動性に与える温度の影響を検討している。温度の影響は練り上がり直後に顕著に認められること、低温になるほど練り上がり直後の流動性が低下し、その後の伸びが増大することを示している。温度の影響は PC の側鎖が長いほど顕著になることも示しており、側鎖と主鎖とのバランスによるグラフト鎖の伸縮しやすさを考慮する必要があることを示唆している。

PC を添加したペーストあるいはモルタルの流動性は、低温になるほど初期の流動性が低く、その後の伸びが増大する傾向を示すことが明らかになっている。高温時は、ペーストでは流動性の経時変化は少ないが、モルタルでは経時的に減少する傾向にある。これらの現象の機構やセメントの特性値との相関については、明確に示されていない。機構の解明およびセメントの特性値の影響を把握するためには、PC によるセメント粒子の分散効果の変化に着目した検討が必要であると考えられる。

e) PC を添加したペーストあるいはモルタルの流動性に与える混和材の影響

混和材が PC を添加したペーストあるいはモルタルの流動性に与える影響に関する検討例は多いが、PC による粒子の分散効果に着目し、その機構について考察された例は少ない。

岡村³⁶⁾は、PC を添加したモルタルの流動性に与える無機混和材の影響を検討し、練り混ぜ直後の流動性は向上するものの、経時変化が大きくなることを示している。この時、PC 吸着量と流動性の関係を検討し、PC 吸着量と練り混ぜ直後の流動性の間に負の関係が認められることを示している。さらに、単位面積当たりの PC 吸着量と練り混ぜ直後の流動性の間にも明確な関係が認められないことを示している。この現象について、練り混ぜ直後に吸着した PC

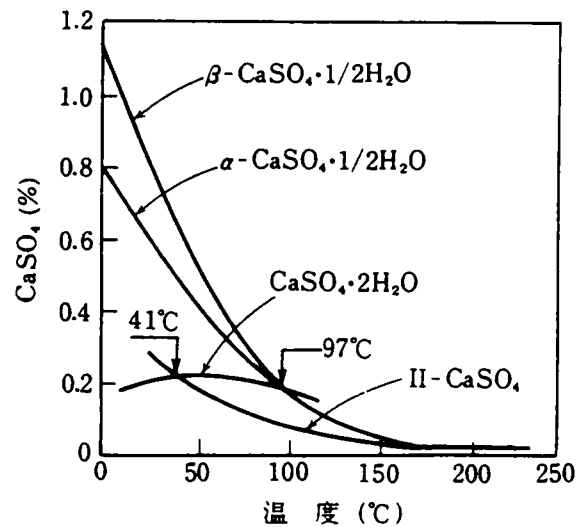


Fig. 2.5 Solubility of calcium sulfate³²⁾

の一部が、選択的な吸着などの影響を受け、分散効果を有効に発現しにくい状態になっているものと考察している。太田ら³⁷⁾は、石灰石微粉末、高炉スラグ微粉末等の微粉末粒子に対する PC の吸着特性と微粉末ペーストの流動性の関係を検討している。同一種の微粉末粒子に対する PC の吸着量は、比表面積が増大すると単位質量あたりの吸着量は増大するが、単位面積あたりの吸着量は一定であることを示している。これより、比表面積が異なる微粉末粒子に対して、所定の流動性を得るために必要な PC 吸着量の推定が可能であると考察している。

以上のように、混和材を使用した系においても、PC による粒子の分散効果は有効に作用することが明らかになっている。しかし、混和材を使用した系における流動性の変化の機構については、明確に示されていない。セメントペーストでの検討結果を基に、PC による粒子の分散効果の変化に着目した検討が必要であると考えられる。

なお、高炉スラグ微粉末には、初期強度の増進、水和熱の低減等を目的としてセッコウが添加されることが多い³⁸⁾。上述のように、セッコウは PC を添加したセメントペーストの流動性に影響を与えるため、高炉スラグ微粉末中のセッコウについても流動性に影響を与えるものと推定される。本研究では、高炉スラグ微粉末中のセッコウについても材料設計の対象として捉え、検討を行う。

2.2.2 粉体系高流動コンクリートの流動性の変化に関する既往の研究

粉体系高流動コンクリートの流動性の変化に関する研究例は多数あるが、高性能 AE 減水剤の種類の影響、細骨材の表面水率の影響に関する検討例が多い。粉体材料の特性が流動性の変化に与える影響について検討された例は少ないのが現状である。

建築用高性能コンクリート専門委員会（セメント協会）は、市販または開発・試作中の 13 種の高ビーライト系セメントを使用した高流動コンクリートの各種物性を検討している³⁹⁾。目標スランプフローを $65 \pm 5 \text{ cm}$ とし、所要のスランプフローが得られるよう、PC の使用量を調整している。PC 使用量はセメントにより異なっており、セメント質量の 1.3% から 1.9% の範囲にある。

宇山ら⁴⁰⁾は、高度浄水処理棟の施工へ適用した高流動コンクリートの配合選定と品質管理結果について報告している。高流動コンクリートの流動性の経時変化は、温度条件によりその傾向が異なっており、高温の場合は経時による流動性の低下が大きく、低温の場合は練り上がり直後の流動性が低くなる傾向にある。セメントの製造ロット変更にもなう流動性の変化についても検討しており、基本配合の変更を要するほどの著しい差はないものの、流動性の変化を考慮し、出荷時の品質目標を設定している。

セメントの製造ロット、銘柄の変更による流動性の変化、流動性の温度依存性が示されているが、これらの現象の支配要因や機構については明確ではない。流動性を制御するための粉体材料の設計条件を提案するためには、ペーストレベルでの検討結果を基に、流動性の支配要因を明らかにする必要がある。

2.2.3 混和材が粉体系高流動コンクリートの流動性に与える影響に関する既往の研究

混和材は、粉体系高流動コンクリートに必須の材料であり、混和材が流動性に与える影響について検討された例は多い。しかし、本研究の課題である流動性の変化と混和材の特性との関係に関する研究例は少なく、流動性の変化に関する研究では高性能 AE 減水剤の種類の影響に関する検討が多い⁴¹⁾。流動性の変化に与える混和材の影響ならびにその機構を明らかにし、流動性制御のための粉体材料の設計条件を検討する必要がある。

ここでは、流動性制御のための粉体材料の設計に関連する技術として、混和材の混合率と流動性の関係について検討された例を示す。

高炉スラグ微粉末を使用するコンクリートの調合設計・施工指針(案)・同解説には、高炉スラグ微粉末を使用した高流動コンクリートの調合例が示されている⁴²⁾。水結合材比ならびに単位水量一定、目標スランプフロー60cmの条件下で高炉スラグ微粉末を使用すると、混合率の増加にともない高性能 AE 減水剤の添加量が減少している。これは、高炉スラグ微粉末の混合により、高流動コンクリートの流動性が向上することを示すものである。

十河ら⁴³⁾は、石灰石微粉末の混合率が、高流動コンクリートの流動性に与える影響を検討し、スランプフローを一定とした場合、石灰石微粉末の混合率の増加にともない高性能 AE 減水剤の添加量が減少することを示している。この結果は、石灰石微粉末の混合により、高流動コンクリートの流動性が向上することを示すものである。

いずれの結果も、混和材の使用により、粉体系高流動コンクリートの流動性が向上することを示すものである。他の研究例も同様の傾向を示すものが大多数であるが、流動性向上のメカニズムは明確に示されていない。粉体材料の設計を行うためには、この点についても明らかにする必要があると考えられる。また、2.2.1 項で述べたように、高炉スラグ微粉末中のセッコウが流動性に与える影響についても検討し、流動性を制御するための条件設定が必要である。

2.3 コンクリートの自己収縮に与える混和材の影響ならびに自己収縮の低減方法に関する既往の研究

コンクリートの自己収縮は、セメント系材料の水和反応に起因する硬化体内部の湿度低下、いわゆる自己乾燥により生じる現象である^{44),45)}。自己乾燥にともない生じる毛細管張力が、自己収縮の駆動力であると考えられている。コンクリートの自己収縮は、高強度、高流動コンクリートのような水結合材比が低い領域においてより顕著になることが示されている。自己収縮ひずみは、結合材の水和開始とともに急激に増大するため、特に初期材齢におけるひび割れ発生の要因になり得ると考えられている^{45),46)}。

自己収縮の機構、影響因子等に関する研究成果は、報告書として詳細にまとめられている^{45),47)}。ここでは、高炉スラグ微粉末および石灰石微粉末がコンクリートの自己収縮に与える影響ならびに自己収縮の低減方法に関する研究例を示す。

2.3.1 自己収縮の定義

自己収縮研究委員会（日本コンクリート工学協会）は⁴⁵⁾、以下のように自己収縮を定義している。本研究で論じる自己収縮は、この定義に基づくものである。

自己収縮 (Autogenous shrinkage)

セメント系材料において、セメントの水和により凝結始発以後に巨視的に生じる体積減少を自己収縮という。自己収縮には物質の浸入や逸散、温度変化、外力や外部拘束に起因する体積変化は含まれない。

また、自己収縮率は自己収縮を体積減少率として表したものであり、自己収縮ひずみは自己収縮をひずみとして表したものである。

自己収縮をコンクリートのひび割れの要因として検討するために、自己収縮の基点は凝結の始発と定められている。沈下等の凝結始発以前に生じる体積変化は、自己収縮には含まれない。

コンクリートが乾燥を受ける場合や、マスコンクリートのように温度変化により体積変化が生じる場合においても、自己収縮は生じている。従来測定されている乾燥収縮ひずみや温度ひずみは、同じ温度履歴で生じる自己収縮ひずみを含んでいると考えられる。

2.3.2 高炉スラグ微粉末および石灰石微粉末がコンクリートの自己収縮に与える影響に関する既往の研究

田澤ら⁴⁸⁾は、セメントペーストの自己収縮に与える高炉スラグ微粉末の粉末度ならびに混合率の影響を検討し、粉末度 $4000\text{cm}^2/\text{g}$ を超える場合、混合率の増加にともない自己収縮が増加することを示している。結果を Fig.2.6 に示す。三浦ら⁴⁹⁾は、高炉スラグ微粉末がコンクリートの自己収縮に与える影響を詳細に検討している。高炉スラグ微粉末を使用することにより、普通ポルトランドセメントを単独で使用した場合に比べて自己収縮は増加している。水結合材比の低下および高炉スラグ微粉末の粉末度の増加にともない、自己収縮は増加する傾向を示している。平尾ら⁵⁰⁾は、普通ポルトランドセメントとB種高炉セメントを使用したペーストの自己収縮と硬化体の微細構造の関係を検討している。B種高炉セメントを使用した場合、普通ポルト

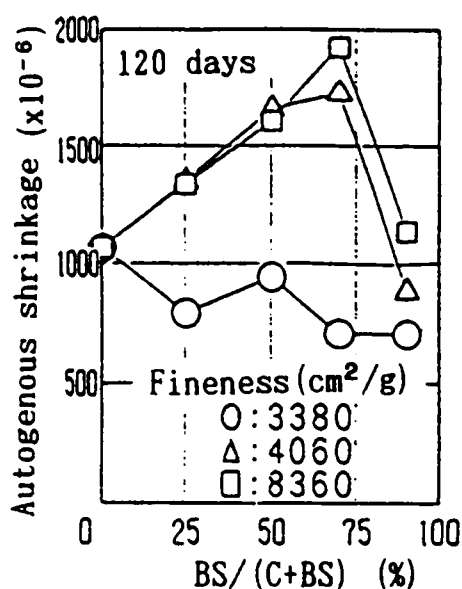


Fig. 2.6 Relationship between replacement ratio of slag and autogenous shrinkage of paste⁴⁸⁾

ランドセメントを使用した場合に比べて、初期材齢における自己収縮の増加が顕著であることを示している。自己収縮の増加と微細構造の関係を検討し、ゲル空隙量の増加と自己収縮との関連を指摘している。

横井ら⁵¹⁾は、各種の低発熱セメントと石灰石微粉末を使用した高流動コンクリートの自己収縮特性を検討している。水粉体比ならびに単位水量一定、石灰石微粉末置換率 20～40%の範囲で自己収縮を測定し、石灰石微粉末置換率の増加にともない自己収縮が減少することを示している。安本ら⁵²⁾は、普通ポルトランドセメントと石灰石微粉末を使用した高流動コンクリートの自己収縮特性を検討している。石灰石微粉末の置換率を 30%および 55%とし、石灰石微粉末置換率の増加にともない自己収縮が減少することを示している。

高炉スラグ微粉末を使用することにより、自己収縮は増加する傾向にある。一方、石灰石微粉末は、結合材の内割使用の場合、自己収縮を低減する効果を有している。いずれの混和材も、粉体系高流動コンクリートには必須の材料であり、それぞれの特性を理解し、自己収縮を低減するための材料設計に生かすことが重要であると考えられる。

2.3.3 自己収縮の低減方法に関する既往の研究

三浦ら⁴⁹⁾は、高炉スラグ微粉末を使用したコンクリートにおいて、アルキレンオキシド系収縮低減剤の自己収縮低減効果を確認している。盛岡⁵³⁾は、高炉セメント B 種を使用した高流動コンクリートにおいて、カルシウムサルホアルミネート系膨張材の自己収縮低減効果を確認している。寺野ら⁵⁴⁾は、アルキレンオキシド系収縮低減剤とセッコウを併用することにより、高炉スラグ微粉末を使用した高流動コンクリートの自己収縮が低減することを示している。収縮低減剤は毛細管張力の緩和による収縮低減、膨張材は硬化体の膨張作用による収縮低減であると考えられている。

いずれの材料も高い収縮低減効果を示しているが、経済性を考慮すると、より汎用性の高い材料での収縮低減が望まれる。2.3.2 項に示したように、石灰石微粉末を結合材の内割添加とすることにより自己収縮の低減が可能である。また、高炉スラグ微粉末に初期強度の増進、水和熱の低減等を目的として添加されるセッコウは、セメント中の C_3A あるいは高炉スラグ微粉末との反応により膨張性水和物とされているエトリンガイトを生成することから^{54),55),56)}、自己収縮の低減効果が期待できる。セッコウについては、セメントペーストにおける自己収縮低減効果の検討例や⁵⁷⁾、高炉スラグ微粉末を使用した高強度コンクリートの自己収縮低減に関する検討において収縮低減剤と併用された例があるが⁵⁴⁾、自己収縮低減効果は明確ではない。汎用性の高いこれらの材料の自己収縮低減効果を把握し、自己収縮を低減するための粉体材料の材料設計に活用することが必要である。

2.4 高炉スラグ微粉末による塩化物イオンの固定と鉄筋防食性能に関する既往の研究

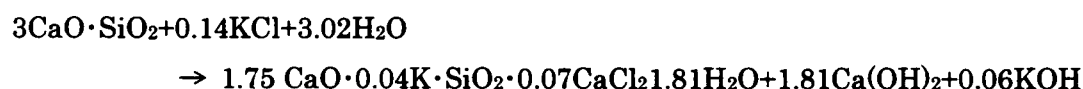
2.4.1 高炉スラグ微粉末による塩化物イオンの固定に関する既往の研究

コンクリート硬化体に水和物として固定されない塩化物イオン、いわゆる水溶性塩化物イオンは、鉄筋腐食の原因になると考えられている⁵⁸⁾。そのため、コンクリート中の鉄筋防食性能の検討においては、硬化体中の塩化物イオンの挙動を把握することが必要である。塩化物イオンの挙動に影響を与える要因として、セメント水和物による塩化物イオンの固定能力が重要である。

染谷ら⁵⁹⁾は、水結合材比 0.50 のペースト硬化体において、高炉スラグ微粉末を混合することにより、普通ポルトランドセメント単独の場合に比べて外来塩化物イオンの固定量が増加することを示している。平尾ら⁶⁰⁾は、水セメント比 10 のセメントサスペンションにおいて塩化物イオンの固定性状を検討し、高炉セメント B 種を使用した場合の塩化物イオン固定量は、普通ポルトランドセメントに比べて増加することを示している。このように、高炉スラグ微粉末あるいは高炉セメントを使用した場合、普通ポルトランドセメントを単独で使用した場合に比べて、硬化体における塩化物イオンの固定能力が高いと考えられている。

高炉スラグ微粉末あるいは高炉セメントによる塩化物イオンの固定については、フリーデル氏塩との関連を示唆するものが多い^{59,60,61)}。セメント中の C_3A に加えて、高炉スラグ微粉末に含有される Al_2O_3 と塩化物イオンとの反応によりフリーデル氏塩が生成され则认为られている。

セメント水和物による塩化物イオンの固定に関しては、フリーデル氏塩による固定が議論の中心であった。しかし、近年の研究では、 $C\cdot S\cdot H$ による塩化物イオンの固定が指摘されている^{62),63),64),65),66)}。中村ら⁶³⁾は、塩化カリウムを 2% 添加したエーライトの水和反応式を、次のように推定している。



井元ら⁶⁷⁾は、塩化カリウムを添加したエーライトの水和反応について検討し、塩化物イオンが $C\cdot S\cdot H$ に固定されることによりその形態が変化し、硬化体中の大きな径の空隙が増加することを示している。

高炉スラグ微粉末による塩化物イオンの固定能力に関しても、フリーデル氏塩だけではなく、 $C\cdot S\cdot H$ による固定を考慮した検討が必要であると考えられる。

2.4.2 高炉スラグ微粉末の鉄筋防食性能に関する既往の研究

福手ら⁶⁸⁾は、海水循環水槽に 20 年間暴露したコンクリート供試体中の鉄筋腐食性状を調査

し、各種ポルトランドセメントを使用した場合は、いずれの場合も鉄筋の腐食が認められたが、高炉セメントB種を使用した場合、鉄筋腐食はほとんど認められなかったとの報告をしている。東ら⁶⁹⁾は、室内における塩水浸漬試験ならびに海水飛沫を受ける条件での暴露試験を行い、高炉セメントB種を使用したコンクリートは、普通ポルトランドセメントを使用した場合に比べて塩化物イオンの拡散係数が小さく、鉄筋の発錆が少ないことを示している。これ以外にも、高炉セメントあるいは高炉スラグ微粉末を使用したコンクリートは、普通ポルトランドセメントを単独でを使用したコンクリートに比べて塩害に対する鉄筋防食性能に優れるとの報告例が多い。

しかし、水セメント比が高い場合には必ずしも高炉セメントの鉄筋防食性能が優れているとはいえないとする報告⁷⁰⁾や、高炉スラグ微粉末を使用したコンクリートについて、塩分浸透量が小さいにも関わらず鉄筋腐食が認められたとの報告⁷¹⁾もあり、鉄筋防食性能についてはより詳細な検討が必要である。

高炉スラグ微粉末は粉体系高流動コンクリートへの使用実績が多い材料であるが、塩化物イオンの固定能力および鉄筋防食性能に関しては、検討の余地があると考えられる。本研究で提案する高炉スラグ微粉末に関連した材料設計の条件が、鉄筋防食性能に与える影響を把握するためにも、塩化物イオンの固定能力および鉄筋防食性能に関する基本的な検討が必要である。

【参考文献】

- 1) 日本コンクリート工学協会：超流動コンクリート研究委員会報告書（II）（1994）
- 2) 土木学会：高流動コンクリートに関する技術の現状と課題（1996）
- 3) 日本建築学会：高流動コンクリートの材料・調合・製造・施工指針（案）・同解説（1997）
- 4) 土木学会：高流動コンクリート施工指針（1998）
- 5) 日本コンクリート工学協会：コンクリート用語辞典、pp.55（1983）
- 6) 守屋慶隆、太田 晃：高性能 AE 減水剤の最近の動向、材料、Vol.49、No.491、pp.919-929（1994）
- 7) 木之下光男：コンクリート用化学混和剤の最近の動向、化学工業、Vol.49、No.5、pp.383-391（1998）
- 8) 特許公報【昭和 59-18338 号】、セメント分散剤
- 9) R.Evans and D.H.Napper, Steric stabilization I Comparison of theories with experiment, Kolloid-Z.u.Z.Polymere, Vol.251, pp.409-414（1973）
- 10) 太田 晃、古沢孝男、土谷 正：架橋ポリマーを配合した高性能 AE 減水剤のメカニズム、セメント・コンクリート論文集、No.47、pp.220-225（1993）
- 11) 吉岡一弘、坂井悦郎、大門正機、北原文雄：セメント粒子の分散に及ぼす高性能減水剤の立体障害効果の役割、コンクリート工学年次論文報告集、Vol.16、No.1、pp.335-340（1994）
- 12) 坂井悦郎、大門正機：粒子間ポテンシャルの計算による高性能 AE 減水剤の作用機構、セメント・コンクリート、No.595、pp.13-22（1996）
- 13) 佐藤治之、北川和重、倭富士桜：新規高性能減水剤の構造と物性、セメント・コンクリート論文集、No.49、pp.222-227（1995）
- 14) 松尾茂美、菅俣 匠、太田 晃：超高強度コンクリート用高性能 AE 減水剤の作用効果、セメント・コンクリート論文集、No.49、pp.258-263（1995）
- 15) 木之下光男、結城康夫、齊藤和秀、高橋智雄：超高強度コンクリート用高性能減水剤としてのメタクリル系水溶性高分子、高分子論文集、Vol.52、No.6、pp.357-363（1995）
- 16) 名和豊春、大久保正弘、江口 仁：高流動コンクリート用高ビーライト系セメントの流動特性、高流動コンクリートシンポジウム論文集、pp.37-42（1996）
- 17) D.H.Napper, Steric Stabilization and the Hofmeister Series, Journal of Colloid Science, Vol.33, No.3, pp.384-392（1970）
- 18) 太田 晃、魚本健人：ポリカルボン酸系分散剤の分散作用機構に関する検討、セメント・コンクリート論文集、No.52、pp.138-143（1998）
- 19) 服部健一、岡田英三郎、水沼達也：普通ポルトランドセメントの性質と高性能減水剤による分散、セメント技術年報、No.38、pp.122-125（1984）
- 20) 名和豊春：分散剤を用いたモルタルの流動性に及ぼすセメントのキャラクターの影響、東京工業大学学位論文、pp.16-46（1992）
- 21) 山口 修、中島 裕、田中敏嗣：各種の減水剤を添加したセメントの流動性、セメント・

- コンクリート、No.588、pp.13-19(1996)
- 22) 羽原俊祐、山田一夫：コンクリートにおけるセメントと有機混和剤との組合せによる相性問題、月刊生コンクリート、Vol.17、No.5、pp.23-31(1998)
 - 23) 山口 修、中島 裕、菅谷秀幸、高橋真理：各種の減水剤を添加したペースト及びモルタルの流動性、セメント・コンクリート論文集、No.49、pp.216-221(1995)
 - 24) 大野 晃、山本貴憲：ポリカルボン酸系混和剤添加時の各種セメントペーストの流動特性、セメント・コンクリート論文集、No.51、pp.258-263(1997)
 - 25) 松久真人、山田一夫、石森正樹、金田由久：セメントのキャラクターが β -ナフタレンスルホン酸系またはポリカルボン酸系混和剤を添加したセメントペーストの流動性に及ぼす影響、コンクリート工学年次論文報告集、Vol.20、No.2、pp.67-72(1998)
 - 26) 荒井康夫：セメントの材料化学、大日本図書、pp.172-177(1990)
 - 27) 松里広昭：硫酸塩の作用《ポルトランドセメント中の石こうの役割》、C&C エンサイクロペディア、セメント協会、pp.50-52(1996)
 - 28) 内田清彦：凝結のコントロール、C&C エンサイクロペディア、セメント協会、pp.62-64(1996)
 - 29) 荒井康夫：セッコウの化学、化学工業、Vol.42、No.9、pp.685-689(1991)
 - 30) 瀬戸山克巳：セッコウ資源、化学工業、Vol.42、No.9、pp.690-695(1991)
 - 31) 沢木大介：凝結硬化過程に及ぼすセメント中の石こうの作用、C&C エンサイクロペディア、セメント協会、pp.57-59(1996)
 - 32) 無機マテリアル学会編：セメント・セッコウ・石灰ハンドブック、技報堂出版、pp.143-145(1995)
 - 33) H.Uchikawa, S.Uchida, K.Ogawa and S.Hanehara, Influence of $\text{CaSO}_4 \cdot 2\text{H}_2\text{O}$, $\text{CaSO}_4 \cdot 1/2\text{H}_2\text{O}$ and CaSO_4 on the Initial Hydration of Clinker Having Different Burning Degree, Cement and Concrete Research, Vol.14, pp.645-656(1984)
 - 34) 岡村隆吉、松浦 茂、橋本誠一、宇智田俊一郎：練混ぜ温度が高ビーライトセメントの流動特性に及ぼす影響、コンクリート工学論文集、Vol.6、No.2、pp.127-137(1995)
 - 35) 名和豊春、一坊寺英夫：高性能 AE 減水剤添加セメントペーストの流動性に及ぼす温度の影響、コンクリート工学年次論文報告集、Vol.20、No.2、pp.79-84(1998)
 - 36) 岡村隆吉：流動性を重視したセメントの品質設計、東京工業大学学位論文、pp.77-84(1998)
 - 37) 太田 晃、魚本健人：微粉末粒子に対するポリカルボン酸系分散剤の分散効果に関する検討、コンクリート工学論文集、Vol.10、No.2、pp.131-140(1999)
 - 38) 日本建築学会：高炉スラグ微粉末を使用するコンクリートの調合設計・施工指針（案）・同解説、pp.89-90(1996)
 - 39) セメント協会：建築用高性能コンクリート専門委員会報告、pp.33-35(1997)
 - 40) 宇山征夫、櫛下町浩二、久保田芳弘、新開千弘、近松竜一：低熱ポルトランドセメントで高流動コンクリートを 20 万 m^3 、セメント・コンクリート、No.619、pp.10-17(1998)

- 41) 例えば 十河茂幸、近松竜一、金沢克義、古屋信明：三成分系低発熱セメントを用いた高流動コンクリートの基礎的性質、コンクリート工学年次論文報告集、Vol.14、No.1、pp.33-38(1992)
- 42) 日本建築学会：高炉スラグ微粉末を使用するコンクリートの調合設計・施工指針（案）・同解説、pp.89-90(1996)
- 43) 十河茂幸、竹田宣典、平田隆祥：高流動コンクリートの性質に及ぼす石灰石微粉末の混合率の影響、土木学会第 50 回年次学術講演会講演概要集第 5 部、pp.1030-1031(1995)
- 44) 田澤栄一：水和反応によるセメントペーストの自己収縮、セメント・コンクリート、No.565、pp.35-44(1994)
- 45) 日本コンクリート工学協会：自己収縮研究委員会報告書(1996)
- 46) 土木学会：コンクリート構造の時間依存性変形・ひび割れ評価－現状と今後の課題－、pp.61-66(2000)
- 47) Ei-ichi Tazawa, Autogenous Shrinkage of Concrete, Proceedings of the International Workshop organized by JCI(Japan Concrete Institute), E&FN SPON(1998)
- 48) 田澤栄一、宮澤伸吾：セメント系材料の自己収縮に及ぼす結合材および配合の影響、土木学会論文集、No.502/V-25、pp.43-52(1994)
- 49) 三浦智哉、田澤栄一、宮澤伸吾、保利彰宏：コンクリートの自己収縮に及ぼす高炉スラグ微粉末の影響、コンクリート工学年次論文報告集、Vol.17、No.1、pp.359-364(1995)
- 50) 平尾宙、内川浩、羽原俊祐：硬化セメントペーストの湿度及び硬化体構造の変化と自己収縮、コンクリート工学年次論文報告集、Vol.18、No.1、pp.705-710(1996)
- 51) 横井謙二、新藤竹文、横田和直：低発熱型高流動コンクリートの収縮特性、土木学会第 51 回年次学術講演会講演概要集第 V 部門、pp.698-699(1996)
- 52) 安本礼持、枝松良展、水越睦視、長岡誠一：高流動コンクリートの収縮ひびわれにおける結合材種類の影響、コンクリート工学年次論文報告集、Vol.19、No.1、pp.133-138(1997)
- 53) 盛岡 実：セメント系膨張材の水和反応と材料設計、東京工業大学学位論文(1999)
- 54) 寺野宜成、小田部裕一、安本礼持、鈴木康範：収縮低減剤の使用および石膏量が自己収縮ひずみに及ぼす影響について、コンクリート工学年次論文報告集、Vol.21、No.1、pp.727-732(1999)
- 55) 荒井康夫：セメントの材料化学、大日本図書、pp.131-137(1990)
- 56) 近藤連一、大沢栄也：高炉水砕スラグの定量およびセメント中のスラグの水和反応速度に関する研究、窯業協会誌、No.77、pp.11-18(1969)
- 57) セメント協会：セメント硬化体研究委員会報告、pp.186-188(2001)
- 58) 宮川豊章：コンクリート構造物の耐久性上の問題点とその対策、塩害（その 1、原因と腐食機構）、コンクリート工学、Vol.32、No.6、pp.66-71(1994)
- 59) 染谷健司、大即信明、Tiong-Huan Wee、長滝重義：セメント硬化体中における塩素イオン

- の固定化性状、コンクリート工学年次論文報告集、Vol.11、No.1、pp.603-608(1989)
- 60) 平尾宙、羽原俊祐、久米美穂子：セメントサスペンションにおける塩化物イオンの挙動、セメント・コンクリート論文集、No.52、pp.74-81(1998)
- 61) 鳥居和之、川村満紀、笹谷輝彦：コンクリートの塩素イオン透過性に関する研究、セメント・コンクリート論文集、No.44、pp.506-511(1990)
- 62) 米澤敏男、V. Ashworth、R. P. M. Procter：セメント水和物によるモルタル細孔溶液中のCl⁻固定のメカニズム、コンクリート工学年次論文報告集、Vol.10、No.2、pp.475-480(1988)
- 63) 中村明則、坂井悦郎、熊田哲也、大場陽子、矢野豊彦、大門正機：エーライトの水和に及ぼす塩化カリウムの影響、日本化学会誌、No.6、pp.433-437(1998)
- 64) 中村明則、坂井悦郎、西澤賢一、大場陽子、大門正機：ケイ酸カルシウム水和物による塩化物イオン、硫酸イオンおよびリン酸イオンの収着、日本化学会誌、No.6、pp.415-420(1999)
- 65) 白坂徳彦、入野清花、後藤孝治：セメントの塩素固定能に関する研究、第53回セメント技術大会講演要旨集、pp.22-23(1999)
- 66) 平尾宙、横山滋：セメント硬化体における塩化物イオンの固定性状、コンクリート工学年次論文報告集、Vol.23、No.2、pp.1-6(2001)
- 67) 井元晴丈、坂井悦郎、中村明則、大門正機：塩化カリウムを添加したエーライトの水和反応と強度発現、材料、Vol.50、No.8、pp.807-811(2001)
- 68) 福手勤、濱田英則、山本邦夫：海洋環境に20年間暴露されたコンクリートの耐久性に関する研究、土木学会論文集、No.422/V-16、pp.43-52(1992)
- 69) 東邦和、小西正郎、白石祐彰、福田聡之：海水飛沫を受けるRC構造物の塩分浸透と鉄筋腐食に関する研究、コンクリート工学年次論文報告集、Vol.16、No.1、pp.781-786(1994)
- 70) セメント協会：コンクリート専門委員会報告 F-48「海砂の塩分含有量とコンクリート中の鉄筋の発錆に関する研究」、pp.75-84(1998)
- 71) 笹谷輝彦、鳥居和之、川村満紀：自然環境下に暴露したコンクリート中の鉄筋の腐食性状、コンクリート工学年次論文報告集、Vol.16、No.1、pp.787-792(1994)

第3章 ポリカルボン酸系高性能 AE 減水剤による粒子の分散効果に与える硫酸イオンの影響

3.1 本章の目的

ポリカルボン酸系高性能 AE 減水剤（以下 PC と略す）によるセメント粒子の分散機構は、粒子表面に形成された高分子吸着層による立体障害効果により説明されており、吸着層が厚いほど粒子の分散効果が高いことが示されている^{1),2),3),4)}。PC の立体障害効果は、ナフタリン系高性能減水剤の分散機構の主要因である静電反発効果⁵⁾に比べて低水セメント比においても有効に作用するといわれており^{4),6),7)}、高流動、高強度コンクリート用混和剤として広く用いられている。しかし、セメントおよび PC の製造ロットや組み合わせの変更にもとない流動性が変化する、いわゆる相性の問題は依然として残されており⁸⁾、何らかの要因が PC によるセメント粒子の分散効果に影響を与えているものと考えられる。

PC を使用したセメントペーストあるいはモルタルの流動性に影響を与える要因として、セメント中のセッコウあるいは硫酸アルカリが指摘されているが^{9),10)}、それぞれの要因が流動性に与える影響やその機構は明らかになっていない。これらの要因が流動性に与える影響の把握ならびにその作用機構の解明は、高流動コンクリートの流動性を制御するための材料設計を行う基本的な知見としてきわめて重要であると考えられる。

PC によるセメント粒子の分散効果は、高分子吸着層による立体障害反発ポテンシャルエネルギーを主要因とすることから、ペースト液相中に存在するイオンの影響を受け難いと考えられている。しかし、PC ならびに PC を構成するエチレンオキサイドは、溶媒中のイオンの影響を受け、その構造が変化することが示されている^{11),12)}。PC 添加系の流動性に影響を与える要因として指摘されているセッコウあるいは硫酸アルカリは、ペースト液相中に複数のイオンを溶出する要因である。特に流動性の良否が問題となる低水セメント比領域においては、イオン濃度がさらに高まることから、液相中のイオンが PC による粒子の分散効果に影響を与える可能性があるものと考えられる。

本章では、PC による粒子の分散効果に与えるペースト液相中のイオン種および濃度の影響を把握するとともに、その作用機構について検討を行なう。セメントペーストの液相部には複数のイオンが共存しているため、セメントペーストにより PC による粒子の分散効果に与えるイオン種および濃度の影響を正確に把握することは困難である。そこで、セメントペーストのモデル系として石灰石微粉末ペーストを使用し、ペースト液相中のイオン種および濃度を調整することにより、PC による粒子の分散効果に与えるイオン種および濃度の影響を検討するとともに、その作用機構を考察する。

3.2 高性能 AE 減水剤の立体障害効果に与える硫酸イオンの影響

3.2.1 実験概要

石灰石微粉末ペーストの液相部のイオン種および濃度を電解質により調整し、それぞれのイオンが PC による粒子の分散効果に与える影響を検討した。石灰石微粉末は粒子の形状、表面電位、混和剤の吸着性状¹³⁾等がセメント粒子とは異なるため、石灰石微粉末ペーストにおける粒子の分散性状は、セメントペーストにおける性状をそのまま反映していない。しかし、PC を添加した低水粉体比の石灰石微粉末ペーストは主として PC による立体障害効果により分散性を保持していると考えられるため¹⁴⁾、本研究では PC による粒子の分散効果を検討するモデルとして用いた。

a) 使用材料

石灰石微粉末は密度 2.71g/cm³、プレーン比表面積 4450cm²/g、平均粒径 13.0μm のものを使用した。

PC は、市販のものを使用した。推定される PC の化学構造を Fig. 3.1 に示す。なお、固形分濃度は 16.0%であった。

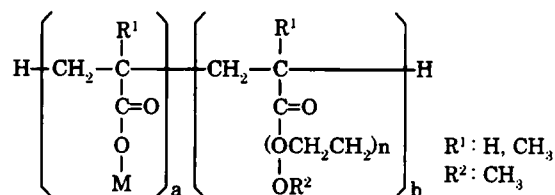


Fig. 3.1 Chemical structure of PC

b) ペーストフロー

JASS 15 M-103「セルフレベリング材の品質規準」に準じてペーストフローを測定し、ペーストフロー値により分散性を評価した。ペーストは、水粉体質量比を 0.24、PC 添加量を石灰石微粉末質量の 0.8%とし、ホバート型ミキサにより 3 分間練り混ぜた。ペーストの温度は 20℃とした。所定の濃度に調整した電解質溶液を練り混ぜ水として使用し、pH、イオン種および濃度が流動性に与える影響を検討した。電解質には試薬の水酸化カルシウム、硫酸ナトリウム、硫酸カリウム、硫酸マグネシウム、二水セッコウ、塩化ナトリウム、塩化カリウム、塩化カルシウム、塩化マグネシウムおよび硝酸ナトリウムを使用し、イオン交換水に溶解させ練り混ぜ水とした。

c) PC 吸着量

ペーストフロー測定と同様に調整したペーストから遠心分離 (7000rpm、2 分) により液相部分を抽出し、全有機炭素計により液相中の残存 PC 量を測定し、添加量との差から単位質量当たりの吸着量を算出した。

d) ゼータ電位

石灰石微粉末 0.2g を PC 希釈液 100ml に超音波で分散させ、電気泳動法により測定した。

e) PC 吸着層厚

坂井らの方法⁴⁾に準じ、孔径 200nm のアルミナ製フィルターに PC を吸着させ、圧力差を一定とした時の PC 吸着前後のフィルター通過流量を測定し、Hagen-Poiseuille の理論から式(3.

1) により PC 吸着層厚を算出した。

$$L = r [1 - (Q/Q_0)^{0.25}] \quad (3. 1)$$

ここに、L : PC の吸着層厚 r : フィルターの細孔半径

Q_0 : 一定時間に PC 吸着前のフィルターを通過する水量

Q : 一定時間に PC 吸着後のフィルターを通過する水量

3.2.2 粒子の分散効果に与えるイオン種および濃度の影響

a) セメントペーストから抽出した液相部を練り混ぜ水とした場合の流動性

水セメント比の異なる普通ポルトランドセメントペーストから液相部を遠心分離により抽出し、これを練り混ぜ水として石灰石微粉末ペーストを作成し、ペーストフローを測定した。石灰石微粉末ペーストの水粉体質量比は 0.24、PC 添加量は石灰石微粉末質量の 0.8% とした。セメントペースト液相部の抽出は以下の通り行った。セメントペーストの水セメント比は 30、40、50 および 60%、練り混ぜ水はイオン交換水とし、混和剤無添加とした。ホバート型ミキサで 3 分間練り混ぜ、直ちに抽出を行なった。セメントペーストから抽出した液相部を使用した石灰石微粉末ペーストのフローを Fig. 3.2 に示す。液相部を抽出したセメントペーストの水セメント比が低下するに従い、石灰石微粉末ペーストのフローは低下している。特に、水セメント比 40% 以下においてフローの低下が顕著である。抽出したセメントペースト液相部のイオン濃度を Fig. 3.3 に示す。水セメント比の低下にともないイオン濃度は変化しており、特にフロー低

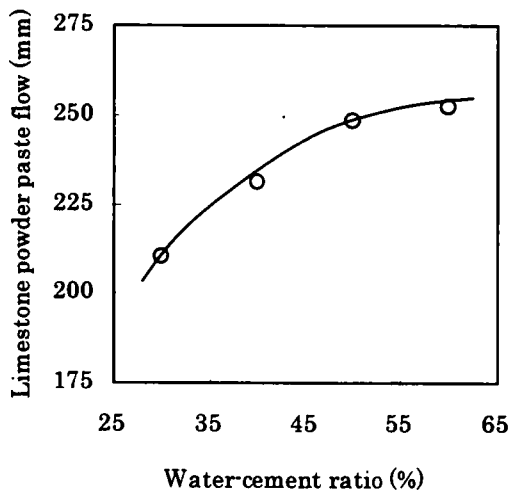


Fig. 3.2 Limestone powder paste flow containing PC mixed with liquid phase derived from portland cement paste

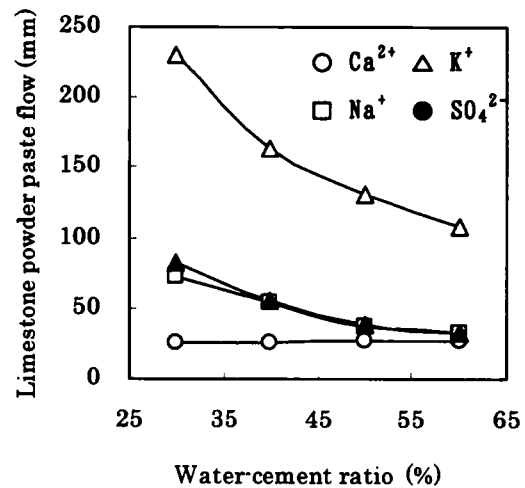


Fig. 3.3 Ionic concentration in liquid phase derived from portland cement paste

下の傾向が顕著となる水セメント比 40%以下での変化が大きい。PC による粒子の分散効果、特に PC 吸着層による立体障害効果は液相中のイオンの影響を受け難いと考えられているが、Fig. 3.2 および Fig. 3.3 の結果は、液相中のイオンが PC による粒子の分散効果に何らかの影響を与えていることを示唆している。これより、ペースト液相中のいずれかのイオンが PC による粒子の分散効果に影響を与えているものと考え、個々のイオンについて検討を行なった。

b)イオン種および濃度の影響

石灰石微粉末ペーストの液相部のイオン種および濃度を電解質により調整し、PC による粒子の分散効果に与えるイオン種および濃度の影響を検討した。Fig. 3.3 に示したイオンの他に、マグネシウムイオン、塩化物イオン、硝酸イオンについても検討した。また、pH の影響も同様に検討した。

pH とペーストフローの関係を Fig. 3.4 に示す。pH は水酸化カルシウムにより 10.0~12.8 の間に調整した。pH の増加によるペーストフローの変動は小さく、いずれの場合も pH=7.0 とほぼ同等である。セメントペーストのようなアルカリ領域においては、PC による粒子の分散効果は pH の影響をあまり受けないものと考えられる。

硫酸イオン濃度とペーストフローの関係を Fig. 3.5 に示す。いずれの電解質を使用した場合も、硫酸イオン濃度の増加にともないペーストフローが大幅に低下していることがわかる。また、同一硫酸イオン濃度の場合、共存する陽イオンの電価数が 2 価のほうが 1 価の場合に比べてフローが小さくなる傾向にあった。

硫酸イオン以外の陰イオンの濃度とペーストフローの関係を Fig. 3.6 に示す。塩化物イオン、硝酸イオンともに、濃度の増加にともないペーストフローが若干低下しているものの、Fig. 3.5 に示した硫酸イオンの場合に比べてその変化はごくわずかである。

陽イオン濃度とペーストフローの関係を Fig.

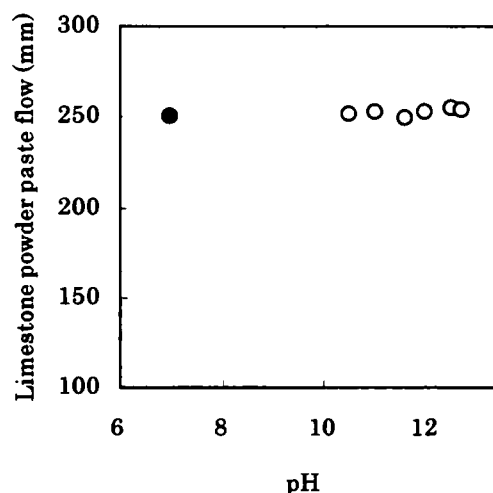


Fig. 3.4 Influence of pH on limestone powder paste flow containing PC

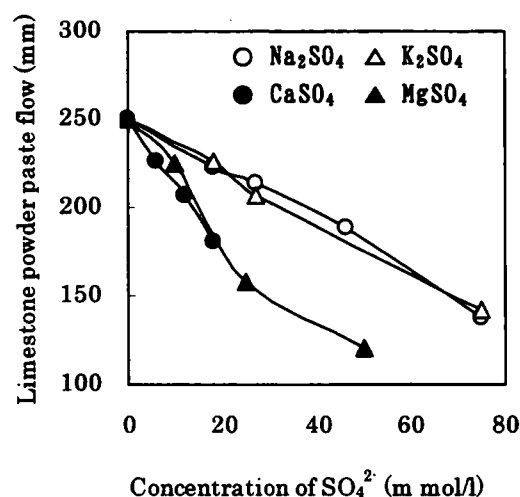


Fig. 3.5 Influence of SO_4^{2-} on limestone powder paste flow containing PC

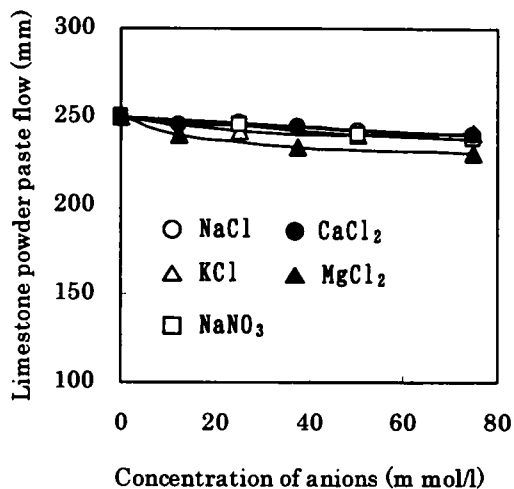


Fig. 3.6 Influence of anions on limestone powder paste flow containing PC

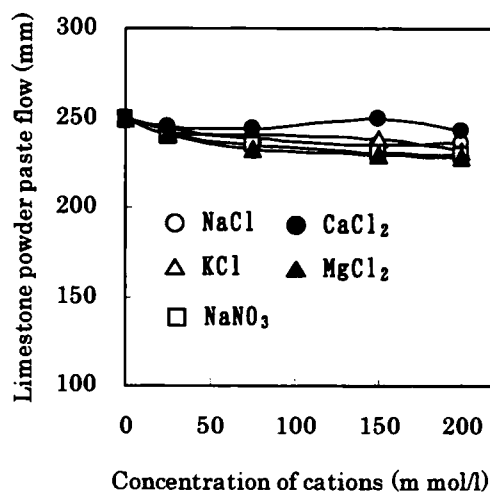


Fig. 3.7 Influence of cations on limestone powder paste flow containing PC

3.7 に示す。いずれの陽イオンについても濃度の増加にともないペーストフローが低下する傾向にあるが、硫酸イオンの場合に比べて変化は小さい。Fig. 3.5 に示したように、硫酸イオンと共存する場合、陽イオンはペーストフローの低下に何らかの影響を与えるものと考えられる。しかし、Fig. 3.7 の結果から、陽イオンそのものは単独ではペーストフローにほとんど影響を与えないものと考えられる。

pH=12.5 とした場合の硫酸イオン濃度とペーストフローの関係を Fig. 3.8 に示す。pH は水酸化カルシウムにより、硫酸イオン濃度は硫酸ナトリウムにより調整した。pH=12.5 の場合も、pH=7.0 の場合と同様に硫酸イオン濃度の増加にともないペーストフローが低下している。フロー低下の傾向は、いずれの

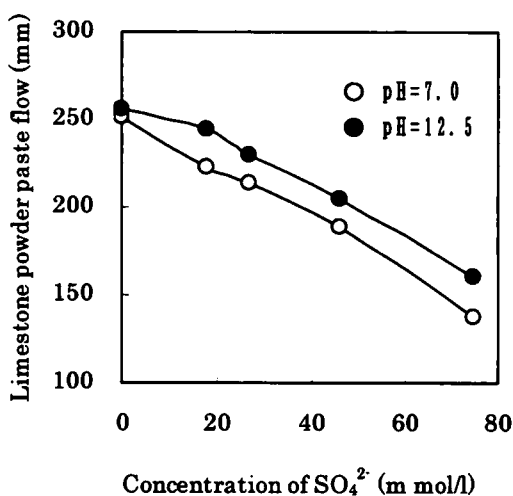


Fig. 3.8 Influence of SO_4^{2-} on limestone powder paste flow containing PC at various pH

pH の場合もほぼ同等である。液相中の pH に関わらず、硫酸イオンは PC による粒子の分散効果に影響を与えている。また、いずれの pH の場合も硫酸イオン濃度の増加にともなうフローの低下率がほぼ同等であることから、pH に関わらず同様な機構により PC による粒子の分散効果が低下するものと推定される。

以上より、ペースト液相中に存在するイオンの中で、硫酸イオンが特異的に PC による粒子

の分散効果に影響を与えること、濃度の増加にともない粒子の分散効果が低下することがわかった。したがって、Fig. 3.2 におけるペーストフローの低下は、セメントペーストから抽出した液相部の硫酸イオン濃度の増加によるものと考えられる。

3.2.3 PC の立体障害効果に与える硫酸イオンの影響

高分子吸着層で覆われた粒子間の全ポテンシャルエネルギー (V_{tol}) は、ファンデルワールスポテンシャルエネルギー (V_{vdw})、静電反発ポテンシャルエネルギー (V_{elect}) および立体障害反発ポテンシャルエネルギー (V_{steric}) の和で表される⁴⁾。

$$V_{\text{tol}} = V_{\text{vdw}} + V_{\text{elect}} + V_{\text{steric}} \quad (3.2)$$

ここで、立体障害反発ポテンシャルエネルギー (V_{steric}) は式(3.3)のように計算される。

$$V_{\text{steric}} = \left[\frac{(2\pi)^{5/2}}{27} \langle r^2 \rangle^{3/2} \nu^2 (\alpha^2 - 1) a S k T - A/6 \left\{ \frac{2}{(S^2 - 4)} + \frac{2}{S^2} + \ln \left\{ \frac{(S^2 - 4)}{S^2} \right\} \right\} \right] \quad (3.3)$$

$$S = (H/a) + 2 \quad \langle r^2 \rangle = \langle r_0^2 \rangle \times \alpha^2$$

ここに、 $\langle r_0^2 \rangle$: 理想溶液中のグラフト鎖の二乗平均末端間距離 (m)

ν : 単位面積当たりの吸着高分子鎖数 (m⁻²)

α : グラフト鎖の膨張係数 a : 粒子半径 (m)

S : 最近接粒子間距離に基づくセグメント密度の関数 k : ボルツマン定数 (J/K)

T : 絶対温度 (K) A : ハマーカ一定数 H : 粒子間距離 (m)

粒子間において、ファンデルワールスポテンシャルエネルギーは引力として働く。静電反発ポテンシャルエネルギーおよび立体障害反発ポテンシャルエネルギーは反発力として働き、粒子の分散に寄与する。静電反発ポテンシャルエネルギーは粒子表面のゼータ電位に依存し、ゼータ電位が-20~-40mVであれば粒子は安定な分散を示す¹⁵⁾。また、立体障害反発ポテンシャルエネルギーは、高分子の吸着層厚に大きく依存しており、吸着層が厚いほど高い分散性を示す^{3),4)}。PCによる粒子の分散効果には、立体障害反発ポテンシャルエネルギーが大きく寄与していることが既に示されている^{3),4)}。3.2.2 項において、硫酸イオン濃度の増加にともないPCによる粒子の分散効果が低下することを示した。硫酸イオンがPCの吸着特性あるいは式(3.2)に示した粒子間のポテンシャルエネルギーに何らかの影響を与え、粒子の分散効果が低下したものと推定した。そこで、硫酸イオンがPC吸着量、粒子表面のゼータ電位およびPCの吸着層厚に与える影響を検討し、分散効果低下の機構を考察した。

a) PC 吸着量

硫酸イオン濃度とPC吸着量の関係を Fig. 3.9 に示す。PC吸着量は硫酸イオン濃度に関わら

ずほぼ一定の値となった。硫酸イオンは、石灰石微粉末への PC 吸着量に大きな影響を与えない。PC 吸着量に大きな変化が認められないにも関わらず、Fig. 3.5 に示したように、硫酸イオン濃度の増加にともないペーストフローが低下していることから、PC 吸着量以外の要因により PC による分散効果が低下するものと考えられる。

b)ゼータ電位

ゼータ電位の測定結果を Table 3.1 に示す。硫酸イオン濃度は硫酸ナトリウム により、pH は水酸化カルシウムにより調整した。pH=7.0 の場合、硫酸イオン濃度の増加により電位の絶対値が減少しているが、pH=12.5 の場合は硫酸イオン濃度の増加によるゼータ電位の変化はほとんど認められない。Fig. 3.8 に示したように、いずれの pH の場合も硫酸イオン濃度の増加にともない PC による粒子の分散効果は低下しているが、ゼータ電位の変化と分散効果の低下に相関は認められない。PC による粒子の分散効果をポテンシャルエネルギーから説明する場合、静電反発ポテンシャルエネルギーの役割は小さいことが示されている⁴⁾。硫酸イオンが PC に

よる粒子の分散効果に与える影響を考慮する場合も、ゼータ電位の変化、すなわち静電反発ポテンシャルエネルギーの変化から硫酸イオンの影響を説明できないものと考えられる。

c)PC 吸着層厚と PC による立体障害効果

硫酸イオン濃度と PC 吸着層厚の関係を Fig. 3.10 に示す。いずれの電解質を使用した場合も、硫酸イオン濃度の増加にともない PC 吸着層厚が減少している。また、共存する陽イオンの価数が 2 価のほうが 1 価の場合に比べて層厚の減少が大きい傾向にある。PC の立体障害効果を発揮するグラフト鎖は、エチレンオキサイドで構成されている。2.2.1 項で述べたように、エチレンオキサイド鎖は、溶媒に存在するイオンの影響を受け伸縮する¹¹⁾。また、PC 自身も溶媒中のイオンの影響を受け、構造の大きさが変化する¹²⁾。したがって、ペースト液相中の硫酸イオンが PC のグラフト鎖の膨張係数、あるいは PC の構造に影響を与え、PC 吸着層厚が減少したものと考えられる。

硫酸イオンによる PC 吸着層厚の減少の傾向は、Fig. 3.5 における硫酸イオンによるペース

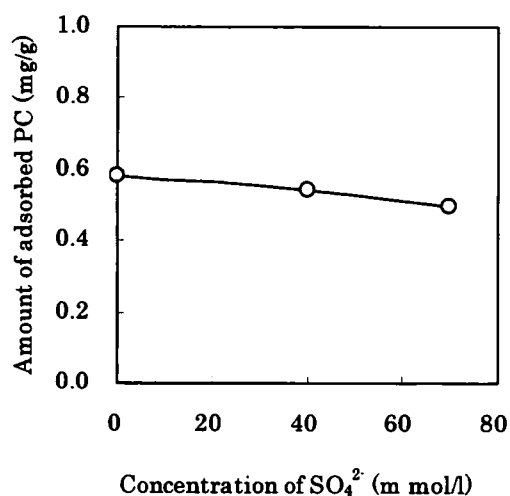


Fig. 3.9 Influence of SO_4^{2-} on amount of adsorbed PC on limestone powder

Table 3.1 ζ potential of limestone powder

PH	Concentration of SO_4^{2-} ion (m mol/l)	ζ potential (mV)
7.0	0	-24.1
	20	-13.6
	50	-12.2
12.5	0	-7.0
	20	-8.5
	50	-8.6

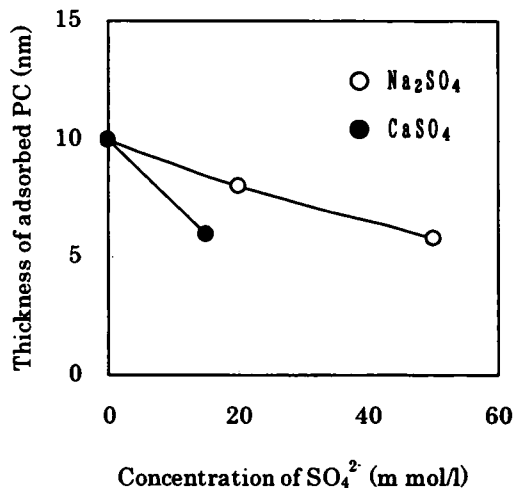


Fig. 3.10 Influence of SO_4^{2-} on thickness of adsorbed PC

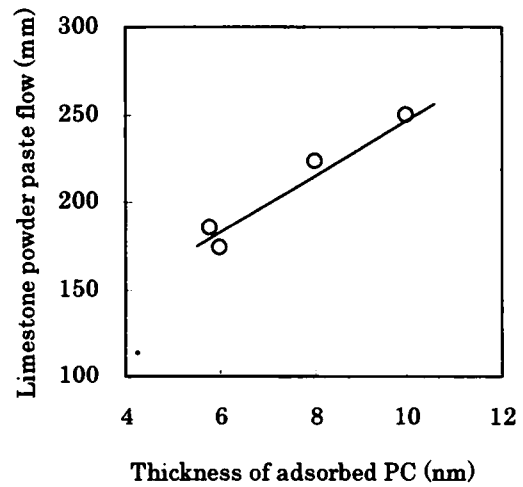


Fig. 3.11 Relationship between thickness of adsorbed PC and limestone powder paste flow

トフロー低下の傾向とよく一致している。Fig. 3.5 と Fig. 3.10 の結果から PC 吸着層厚とペーストフローの関係を整理して Fig. 3.11 に示す。PC 吸着層厚の減少にともないペーストフローが低下していることがわかる。PC による立体障害反発ポテンシャルは PC 吸着層厚に大きく依存しており、層厚の減少にともない立体障害反発ポテンシャルは低下すると考えられている⁴⁾。硫酸イオン濃度の増加にともなう PC による粒子の分散効果の低下は、PC 吸着層厚の減少による立体障害効果の低下に起因しているものと考えられる。

3.3 石灰石微粉末ペーストの流動性に与えるセッコウの影響

3.3.1 実験概要

3.2 節では、ペースト液相中の硫酸イオンが PC による粒子の分散効果に影響を与えることを示した。セメントペーストにおいては、主としてセメント中のセッコウと硫酸アルカリから硫酸イオンが液相中に溶出する。セッコウは種類により溶解度が異なるため¹⁶⁾、セメント中のセッコウの種類により液相中に溶出する硫酸イオン濃度は異なる¹⁷⁾。そのため、セッコウの種類が異なると、ペーストの流動性も異なるものと推定される。本節では、石灰石微粉末に二水あるいは半水セッコウを混合することによりセメントのモデル粉体を作製し、これを使用した PC 添加石灰石微粉末ペーストの流動性を検討し、流動性に与えるセッコウの影響を把握する。

a) 使用材料

石灰石微粉末は 3.2 節と同一のものを使用した。

セッコウは、二水セッコウと半水セッコウを使用した。二水セッコウは、試薬をブレン比表面積 $6000\text{cm}^2/\text{g}$ に粉碎し使用した。半水セッコウは、試薬の二水セッコウを 120°C で 12 時間加熱処理を行い調整したものを¹⁸⁾、ブレン比表面積 $6000\text{cm}^2/\text{g}$ に粉碎した。いずれのセッコウも、内割で SO_3 量が 0.5% になるように石灰石微粉末に予め混合した。

PC は 3.2 節と同一のものを使用し、水はイオン交換水を使用した。

b) ペーストフロー

JASS 15 M・103「セルフレベリング材の品質規準」に準じてペーストフローを測定し、ペーストフロー値により分散性を評価した。フローの測定は、練り上がり直後、10、20、30 および 60 分経過時に行なった。ペーストは、水粉体質量比を 0.24、PC 添加量を石灰石微粉末質量の 0.85% とし、ホバート型ミキサにより 3 分間練り混ぜた。ペーストの温度は 20°C とした。

c) PC 吸着量

3.2 節と同一の方法によった。

d) 硫酸イオン濃度

上記のペーストから遠心分離 (7000rpm 、2 分) により液相部を抽出し、イオンクロマトグラフィーにより測定した。

3.3.2 石灰石微粉末ペーストの流動性に与えるセッコウの影響

混合されたセッコウの種類が異なる石灰石微粉末ペーストフローの経時変化を Fig. 3.12 に示す。二水セッコウを含有する場合、練り上がり直後から高い流動性を示し、時間の経過にともなう流動

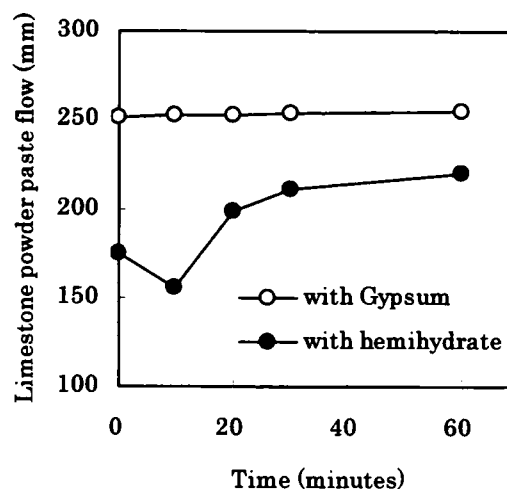


Fig. 3.12 Influence of type of calcium sulfate on limestone powder paste flow

性の変化もほとんど認められない。しかし、半水セッコウを含有する場合、二水セッコウに比べて練り上がり直後のペーストフローが低下している。さらに半水セッコウの場合は、時間の経過にともなう流動性の変化も大きくなっている。すなわち、直後から 10 分にかけてフローはさらに低下しているが、その後は 30 分にかけて向上する傾向を示している。

半水セッコウを含有する場合、二水セッコウを含有する場合に比べて、初期の流動性が低下するとともに、流動性の経時変化が大きくなることがわかった。

3.3.3 セッコウが流動性に影響を与える機構

セッコウがペーストの流動性に影響を与える機構を考察するために、PC 吸着量ならびにペースト液相中の硫酸イオンと流動性との関連について検討を行なった。

PC 吸着量の経時変化を Fig. 3.13 に示す。いずれのセッコウを含有する場合もほぼ同等の吸着量となり、経時変化もほとんど認められない。セッコウの種類は PC 吸着量に大きな影響を与えないものと考えられる。半水セッコウを含有する場合、練り上がり直後から 30 分にかけて流動性が大きく変化したが、PC 吸着量にはほとんど変化がなく、流動性の変化に対応していない。PC 吸着量とペーストフローの関係を Fig. 3.14 に示す。PC 吸着量はほぼ一定の値であるが、ペーストフローは大きく変化しており、両者の間に相関性は認められない。したがって、PC 吸着量の変化からはセッコウの流動性への影響を説明できないものと考えられる。

石灰石微粉末ペースト液相中の硫酸イオン濃度の経時変化を Fig. 3.15 に示す。二水セッコウを含有する場合、硫酸イオン濃度の経時変化はほとんど認められない。半水セッコウを含有する場合、練り上がり直後の濃度が二水セッコウに比べて増加している。さらに、10 分にかけて濃度は増加し、その後は 30 分にかけて減少した。溶解度の高い半水セッコウの影響により練り上がり直後の硫酸イオン濃度が増加し、そ

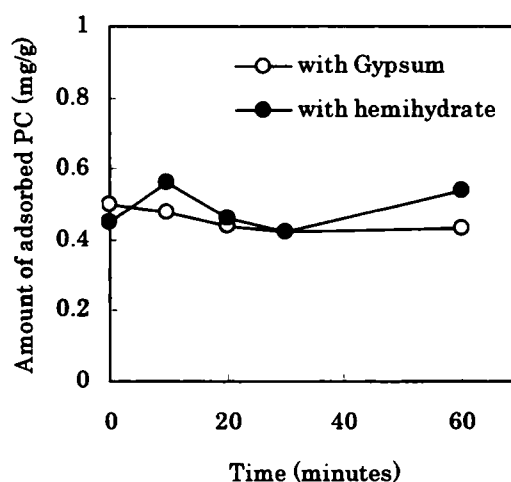


Fig. 3.13 Influence of type of calcium sulfate on amount of adsorbed PC on limestone powder

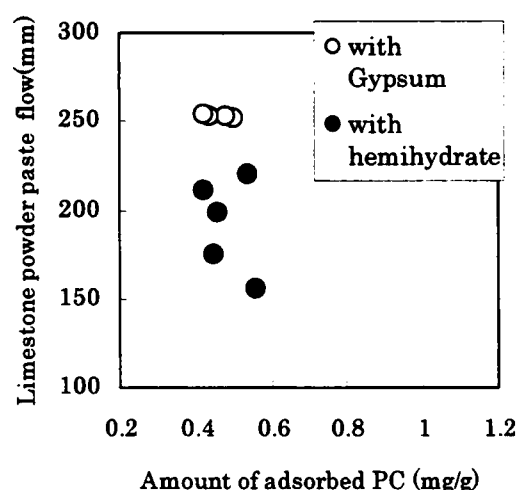


Fig. 3.14 Relationship between amount of adsorbed PC and limestone powder paste flow

の後二水セッコウとして析出することにより硫酸イオン濃度が減少したものと考えられる(16),17)。

硫酸イオン濃度、ペーストフローそれぞれの経時変化を対比する。練り上がり直後の硫酸イオン濃度は、流動性の低い半水セッコウを含有する方が二水セッコウに比べて高い。時間の経過にともなう変化をみると、流動性の変化がほとんど無い二水セッコウを混合した場合は、硫酸イオン濃度の変化もほとんど認められない。一方、時間の経過にともない流動性が大きく変化した半水セッコウを混合した場合は、硫酸イオン濃度も大きく変化している。硫酸イオン濃度が変化する時期は流動性が変化する時期と一致しており、流動性が低下する練り上がり直後から 10 分にかけて硫酸イオン濃度は増加し、流動性が向上する 30 分にかけて硫酸イオン濃度は減少している。これは、3.2 節での結果と同様に、硫酸イオン濃度と流動性との相関性を示唆するものと考えられた。

硫酸イオン濃度とペーストフローとの関係を Fig. 3.16 に示す。含有するセッコウの種類に関わらず、硫酸イオン濃度とペーストフローには相関性が認められ、濃度の増加にともないペーストフローは低下する傾向を示した。PC 吸着量はほぼ一定値を示すので、セッコウから溶出する硫酸イオンの影響により粒子表面に形成された PC の吸着層厚が減少し、立体障害効果による粒子の分散効果が低下したのと考えられる。Fig. 3.16 においていずれのセッコウを含有する場合も一つの関係として整理できることから、溶出源となるセッコウの種類に関わらず、硫酸イオンは PC の分散効果に影響を与えるものと推定される。

セッコウは、セメント中の C_3A の急激な反応を抑制するために添加される。そのため、セメントペーストにおいては、水和反応との関連についても検討する必要がある。この点については、次章で検討する。

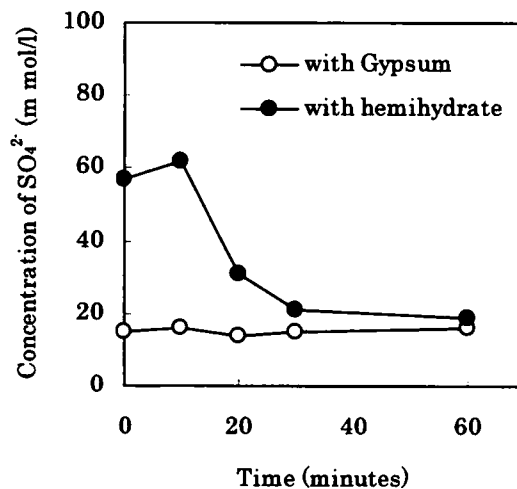


Fig. 3.15 Influence of type of calcium sulfate on concentration of SO_4^{2-}

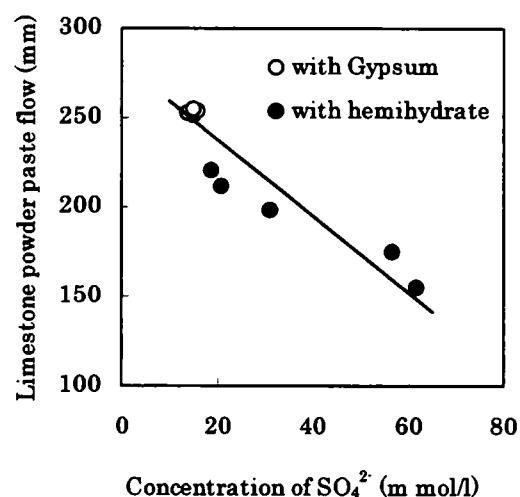


Fig. 3.16 Relationship between concentration of SO_4^{2-} and limestone powder paste flow

3.4 本章のまとめ

本章では、セメントペーストのモデル系として石灰石微粉末ペーストを用い、PC による粒子の分散効果に与えるペースト液相中のイオン種および濃度の影響を把握するとともに、その作用機構について検討した。その結果、ペースト液相中に存在するイオンの中で、硫酸イオンが特異的に PC による粒子の分散効果に影響を与えること、硫酸イオン濃度の増加にともない粒子の分散効果が低下することを示した。分散効果低下の機構を検討した結果、ペースト液相中の硫酸イオンは、PC 吸着層厚を減少させる効果を有していることを示し、PC 吸着層厚の減少により PC による立体障害効果が低下し、その結果として粒子の分散効果が低下するものと推定した。硫酸イオンによる分散効果の低下は、溶出源の種類に関わらず観察された。セッコウについては、その種類に関わらずペースト液相中に溶出する硫酸イオンは粒子の分散効果に影響を与えること、半水セッコウを使用した場合、ペースト液相中に溶出する硫酸イオン濃度の経時変化にともない、PC による粒子の分散効果も経時的に変化することを示した。

PC による粒子の分散効果は、PC 吸着層による立体障害効果を主要因とするため、ペースト液相中のイオンの影響を受けにくいと考えられてきた。しかし、本章で述べたように、ペースト液相中の硫酸イオンが PC による粒子の分散効果に大きな影響を与える要因であることが明らかになった。この結果は、PC 添加セメントペーストに関する従来の研究で指摘されてきた、セッコウや硫酸アルカリの影響を理解する基礎的な知見になるものと考えられる^{9),10)}。

【参考文献】

- 1) R.Evans and D.H.Napper, Steric stabilization I Comparison of theories with experiment, *Kolloid-Z.u.Z.Polymere*, Vol.251, pp.409-414(1973)
- 2) 太田 晃、古沢孝男、土谷 正：架橋ポリマーを配合した高性能 AE 減水剤のメカニズム、セメント・コンクリート論文集、No.47、pp.220-225(1993)
- 3) 吉岡一弘、坂井悦郎、大門正機、北原文雄：セメント粒子の分散に及ぼす高性能減水剤の立体障害効果の役割、コンクリート工学年次論文報告集、Vol.16、No.1、pp.335-340(1994)
- 4) 坂井悦郎、大門正機：粒子間ポテンシャルの計算による高性能 AE 減水剤の作用機構、セメント・コンクリート、No.595、pp.13-22(1996)
- 5) 服部健一：スランブロスのメカニズムとその対策、材料、Vol.29、No.318、pp.34-40(1980)
- 6) 松尾茂美、菅俣 匠、太田 晃：超高強度コンクリート用高性能 AE 減水剤の作用効果、セメント・コンクリート論文集、No.49、pp.258-263(1995)
- 7) 木之下光男：コンクリート用化学混和剤の最近の動向、化学工業、Vol.49、No.5、pp.55-63(1998)
- 8) 例えば 羽原俊祐、山田一夫：コンクリートにおけるセメントと有機混和剤との組合せによる相性問題、月刊生コンクリート、Vol.17、No.5、pp.23-31(1998)
- 9) 山口修、中島裕、高橋真理：各種の減水剤を添加したペースト及びモルタルの流動性、セメント・コンクリート論文集、No.49、pp.216-221(1995)
- 10) 大野晃、山本貴憲：ポリカルボン酸系混和剤添加時の各種セメントペーストの流動特性、セメント・コンクリート論文集、No.51、pp.258-263(1997)
- 11) D.H.Napper, Steric Stabilization and the Hofmeister Series, *J.Colloid and interface sci.*, Vol.33(3), pp.384-392(1970)
- 12) 太田 晃、魚本健人：ポリカルボン酸系分散剤の分散作用機構に関する検討、セメント・コンクリート論文集、No.52、pp.138-143(1998)
- 13) 例えば 内川 浩、沢木大介、羽原俊祐：フレッシュセメントペーストの流動性に及ぼす有機混和剤の種類と添加方法の影響、コンクリート工学論文集、Vol.5、No.2、pp.11-19(1993)
- 14) 星野清一、大場陽子、坂井悦郎、大門正機：石灰石微粉末添加によるセメントペーストのレオロジー特性変化の解析、セメント・コンクリート論文集、No.49、pp.414-419(1995)
- 15) M.Daimon and D.M.Roy, Rheological Properties of Cement Mixes:II. Zeta Potential and Preliminary Viscosity Studies, *Cement and Concrete Research*, Vol.9, pp.103-110(1979)
- 16) 無機マテリアル学会編：セメント・セッコウ・石灰ハンドブック、技報堂出版、pp.143-145(1995)
- 17) H.Uchikawa, S.Uchida, K.Ogawa and S.Hanehara, Influence of $\text{CaSO}_4 \cdot 2\text{H}_2\text{O}$, $\text{CaSO}_4 \cdot 1/2\text{H}_2\text{O}$ and CaSO_4 on the Initial Hydration of Clinker Having Different Burning

Degree, Cement and Concrete Research, Vol.14, pp.645-656(1984)

- 18) 名和豊春、江口仁、大島秀明：セメントの初期水和と流動性に関する一考察、セメント技術年報、No.40、pp.55-58(1986)

第4章 ポリカルボン酸系高性能 AE 減水剤を添加したセメントペーストの流動性に与える硫酸イオンの影響

4.1 本章の目的

第3章では、セメントペーストのモデル系として石灰石微粉末ペーストを使用し、ペースト液相中に存在するイオンの中で硫酸イオンが特異的にポリカルボン酸系高性能 AE 減水剤（以下 PC）による粒子の分散効果に影響を与えること、硫酸イオン濃度の増加にともない粒子の分散効果が低下することを明らかにした。セメントペーストにおいては、セメント中のセッコウあるいは硫酸アルカリより硫酸イオンが溶出しており、ペースト液相中に溶出した硫酸イオンが PC を添加したセメントペーストの流動性に影響を与えることが予想される。PC 添加セメントペーストの流動性に与えるセッコウおよび硫酸アルカリの影響については、セメント中のセッコウの種類の違いが流動性に影響を与えること^{1),2)}、セメント中の水溶性アルカリの増加にともない流動性が低下すること¹⁾、硫酸アルカリの添加により流動性が低下すること²⁾が示されている。セッコウおよび硫酸アルカリから溶出した硫酸イオンがセメントペーストの流動性に何らかの影響を与えているものと推定されるが、これらの現象の機構は明確に示されていない。

PC を使用した高流動、高強度コンクリートの流動性は、温度条件の変化にともない変化することも知られている⁵⁾。この現象は、PC によるセメント分散効果が温度の影響を受け変化することによると考えられる。名和らは⁶⁾、PC を添加したセメントペーストの流動性に与える温度の影響を検討し、練り上がり直後に温度の影響を強く受けること、低温ほど初期の流動性が低く時間の経過にともなう増加が大きいことを示し、温度変化にともなうグラフト鎖の伸縮が粒子の分散効果に影響を与えている可能性があることを示唆している。セッコウの溶解度は温度により異なることから⁷⁾、温度の変化にともないペースト液相中の硫酸イオン濃度は変化するものと考えられる。PC による粒子の分散効果が硫酸イオンの影響を強く受けることと併せて考えると、温度変化にともなう PC によるセメント分散効果の変化と硫酸イオン濃度の変化との間には何らかの関係があるものと推定される。

粉体系高流動コンクリートには、セメント分散剤に加え、流動特性の改善を目的として多量の混和材が使用される。高炉スラグ微粉末や石灰石微粉末はその代表的なものであり、流動性の向上、分離抵抗性の付与等を目的として広く使用されている^{8),9)}。混和材を使用した粉体系高流動コンクリートについても、セメントあるいは粉体材料と PC との組み合わせにより流動性が異なる現象や、流動性の経時変化、温度条件の変化にともなう流動性の変化が認められている¹⁰⁾。何らかの要因により流動性が変化するものと考えられるが、その機構は明確に示されていない。いずれの混和材も、PC による立体障害効果により流動性を発揮すると考えられるため、混和材を使用した系においても PC との相互作用について検討する必要があると考えられるが、混和材を使用したペーストの流動性について、セメント分散剤、特に PC による粒子

の分散効果の変化に着目して検討した例は少なく^{11),12)}、その作用機構については不明な点が多い。

本章では、PC を添加したセメントペーストの流動性に影響を与える要因としてセメント中のセッコウおよび硫酸アルカリに着目し、これらの要因が流動性に与える影響を把握するとともに、ペースト液相中の硫酸イオンに着目し、セッコウおよび硫酸アルカリが PC 添加セメントペーストの流動性に与える影響の機構について検討する。また、温度条件が PC 添加セメントペーストの流動性に与える影響を把握し、ペースト液相中の硫酸イオン濃度の変化からその機構を考察する。さらに、PC 添加セメントペーストの流動性に与える混和材の影響を把握し、その機構についてもペースト液相中の硫酸イオンの挙動を中心に検討する。この時、高炉スラグ微粉末中のセッコウが流動性に与える影響についても、同様に検討する。

4.2 ポリカルボン酸系高性能 AE 減水剤を添加したセメントペーストの流動性に与えるセッコウおよび硫酸アルカリの影響

4.2.1 実験概要

低熱ポルトランドセメントクリンカーを使用した試製セメントにより、セッコウおよび硫酸アルカリが PC 添加セメントペーストの流動性に与える影響を検討する。加えて、セッコウおよび硫酸アルカリに起因する流動性の変化の機構を、ペースト液相中の硫酸イオン濃度の変化に着目し考察する。

a) 使用材料

ブレン比表面積 $3300\text{cm}^2/\text{g}$ に粉砕した低熱ポルトランドセメントクリンカーと、ブレン比表面積 $6000\text{cm}^2/\text{g}$ に粉砕した試薬の二水セッコウおよび

Table 4.1 Chemical composition of clinker						
SiO ₂	Al ₂ O ₃	Fe ₂ O ₃	CaO	Na ₂ O	K ₂ O	SO ₃
24.5	3.6	2.9	63.8	0.23	0.40	0.3
mass%						

半水セッコウとを、SO₃ 量が 2.3% になるように混合した 5 種類の試製セメントを使用した。低熱ポルトランドセメントクリンカーは実機キルンにより製造したものをを使用した。クリンカーの化学成分を Table 4.1 に示す。二水セッコウと半水セッコウは Table 4.2 に示す混合比となるようあらかじめ混合した。半水セッコウは、二水セッコウを 120°C で 12 時間加熱処理を行い調整した⁴⁾。

硫酸ナトリウムおよび硫酸カリウムは、特級試薬をブレン比表面積 $6000\text{cm}^2/\text{g}$ に粉砕した。

PC は、3.2 節と同一のものをを使用した。

水は、イオン交換水を使用した。

Table 4.2 Gypsum to hemihydrate ratio (%)

symbol	Gypsum	hemihydrate
H0	100	0
H40	60	40
H75	25	75
H85	15	85
H100	0	100

b) ペーストフロー

JASS 15 M-103「セルフレベリング材の品質基準」に準じてペーストフローを測定し、流動性を評価した。セメントペーストは、水セメント比を 0.25、PC 添加量をセメント質量の 1.5% とし、ホバート型ミキサにより 3 分間練り混ぜ作製した。練り上がり直後を基点として、60 分までの経時変化を測定した。試験温度は 20°C とした。

c) PC 吸着量

所定の時間に、3.2 節と同一の方法により算出した。

d) エトリンサイト生成量

所定の時間に上記ペーストの水和をアセトンにより停止し、温度 40°C、相対湿度 15% の雰囲気において恒量となるまで乾燥させ、粉末 X 線回折により定量を行った¹³⁾。

e) 硫酸イオン濃度

所定の時間に、3.3 節と同一の方法により測定した。

4.2.2 流動性に与えるセッコウの影響

a)セッコウによる流動性の変化

半水セッコウ混合率と練り上がり直後のペーストフローとの関係を Fig. 4.1 に示す。半水セッコウ 0%および 40%の場合、ほぼ同等のペーストフローとなり高い流動性を示したが、半水セッコウが 75%以上の場合、半水セッコウの増加にともない流動性が低下し、半水セッコウ 100%では流動性がほとんど失われた。

ペーストフローの経時変化を Fig. 4.2 に示す。半水セッコウ 0%および 40%の場合、経時変化は小さく 60 分まで高い流動性を示した。半水セッコウ 75%および 85%の場合、0%および 40%に比べて初期の流動性は低い、15 分にかけて流動性が向上し、その後は安定した。半水セッコウ 100%の場合、5 分にかけてさらに流動性が低下し、その後 30 分にかけて向上する傾向を示した。いずれのセメントも、30 分以降 60 分までは流動性の変化はほとんど認められなかった。

セメント中の半水セッコウの増加にともない、PC 添加セメントペーストの初期の流動性が低下し、その後の経時変化が大きくなることがわかった。

b)半水セッコウが流動性に影響を与える機構

半水セッコウが流動性に影響を与える機構を考察するために、いくつかの検討を行った。以下の検討は、半水セッコウ 0%と、初期の流動性の低下および経時変化が大きかった半水セッコウ 85%および 100%について行った。

PC 吸着量の経時変化を Fig. 4.3 に示す。いずれの場合もほぼ同等の吸着量となり、経時変化もほとんど認められない。半水セッコウ 85%および 100%の場合、練り上がりから 15 分にかけて流動性が大きく変化したが、PC 吸着量はほとんど変化がなく、流動性の変化に対応していない。PC 吸着量とペーストフローとの関係を Fig. 4.4 に示す。PC 吸着量とペーストフローとの間に相関性は認められない。PC 吸着量の変化からは、半水セッコウの流動性への影響を説明できないものと考えられる。

エトリンサイト生成量の経時変化を Fig. 4.5 に示す。半水セッコウ 0%の場合、5 分におい

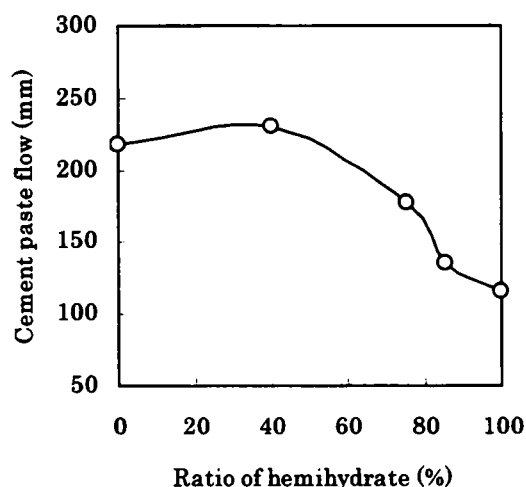


Fig. 4.1 Influence of hemihydrate on cement paste flow

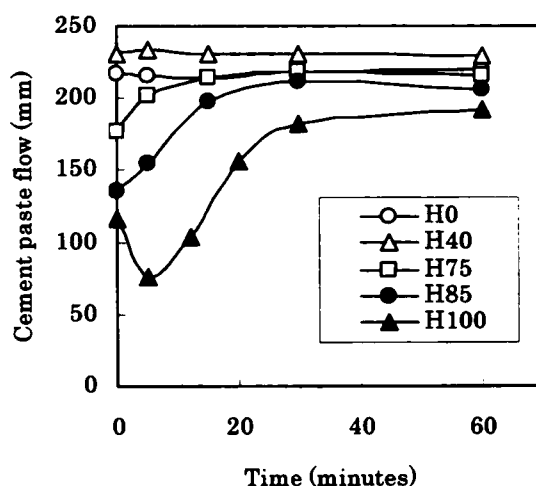


Fig. 4.2 The dependence of cement paste flow on time

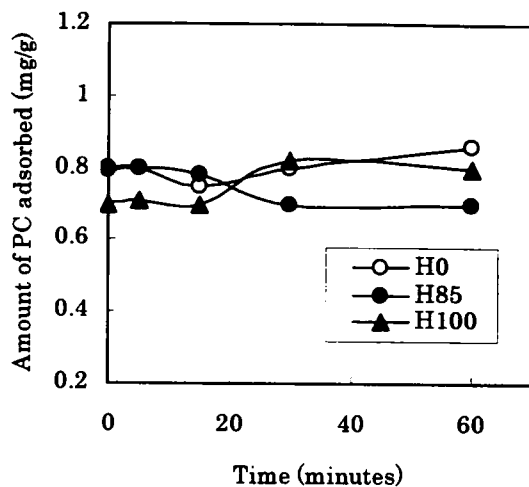


Fig. 4.3 The dependence of amount of adsorbed PC on time

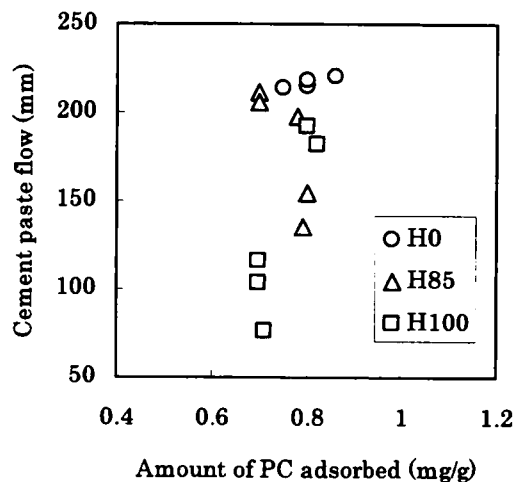


Fig. 4.4 Relationship between amount of adsorbed PC and cement paste flow

てエトリンガイトの生成が認められ、時間の経過とともに生成量は徐々に増加した。半水セッコウ 85%および 100%の場合、5分における生成量は 0%とほぼ同等であるが、5分から 30分にかけて生成量が急激に増加し、その後は緩やかに増加した。エトリンガイトはセメントペーストの粘性を増加させるといわれているが⁴⁾、各ペーストの流動性が大きく異なる 5分において、エトリンガイト生成量はほぼ同等であった。半水セッコウ 0%は、流動性の経時変化はほとんど認められなかったが、エトリンガイト生成量は徐々に増加した。流動性の変化が大きい半水セッコウ 85%および 100%についてみると、流動性が向上する 5分から 30分にかけてエトリンガイト生成量は急激に増加する傾向を示しており、流動性の変化に対応していない。30分以降はいずれのセメントも流動性は安定したが、エトリンガイト生成量は徐々に増加する傾向にあった。PC 添加セメントペーストにおいては、エトリンガイト生成量は流動性を支配する大きな要因ではないものと考えられる。

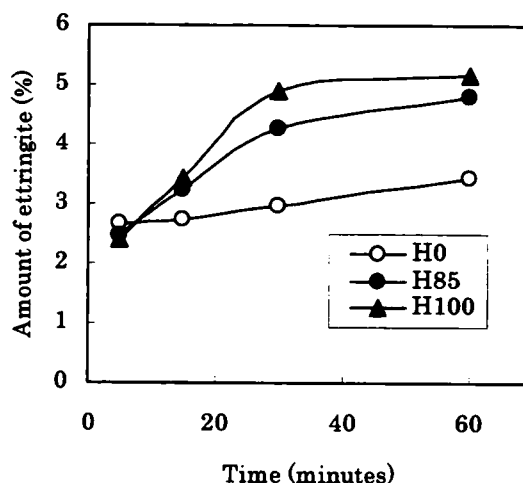


Fig. 4.5 The dependence of amount of ettringite formed on time

セメントペースト液相中の硫酸イオン濃度の経時変化を Fig. 4.6 に示す。半水セッコウ 0%の場合、硫酸イオン濃度の経時変化はほとんど認められない。半水セッコウ 85%の場合、0%に比べて初期の濃度が高くなり、15分にかけて減少し、その後は安定した。半水セッコウ 100%

の場合、初期の濃度は 85% の場合と同等であるが、5 分にかけてさらに増加し、その後 15 分から 30 分にかけて減少した。溶解度の高い半水セッコウの増加により初期の硫酸イオン濃度が増加し、その後二水セッコウとして析出することにより硫酸イオン濃度が減少したものと考えられる^{3),4)}。

硫酸イオン濃度の変化と流動性の変化とを対比してみると、初期における硫酸イオン濃度は、流動性の低いセメントほど高くなる傾向にあることがわかる。また、硫酸イオン濃度が変化する時期は流動性が変化する時期と一致しており、流動性の変化が最も大きい半水セッコウ 100% についてみると、流動性が低下する 0 分から 5 分にかけて硫酸イオン濃度は増加し、流動性が向上する 15 分から 30 分にかけて硫酸イオン濃度は減少している。これは、PC 添加セメントペーストの流動性と硫酸イオン濃度との相関性を示唆するものである。

硫酸イオン濃度とペーストフローとの関係を Fig. 4.7 に示す。硫酸イオン濃度とペーストフローには相関性が認められ、濃度の増加にともないペーストフローは低下している。第 3 章では、石灰石微粉末ペーストを用いたモデル実験により、硫酸イオン濃度の増加にともない PC による粒子の分散効果が低下することを示したが、セメントペーストにおいても同様に、硫酸イオン濃度の増加にともない PC によるセメント粒子の分散効果が低下した。Fig. 4.3 に示したように PC 吸着量に大きな変化が認められないことから、硫酸イオン濃度の増加にともないセメント粒子表面に形成された PC の吸着層厚が減少し、立体障害効果によるセメント粒子の分散効果が低下したものと推定される。

半水セッコウによる PC 添加セメントペーストの流動性の変化は、半水セッコウからペースト液相中に溶出する硫酸イオンの濃度変化に起因しており、硫酸イオン濃度の増加により初期の流動性が低下するとともに、その後の濃度の変化にともない流動性が経時的に変化したものと考えられる。

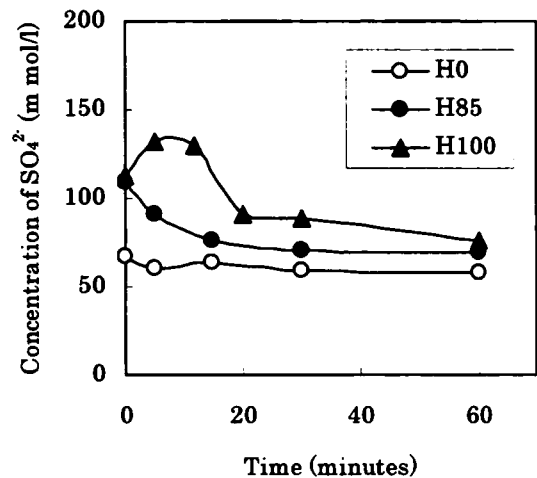


Fig. 4.6 The dependence of concentration of SO_4^{2-} on time

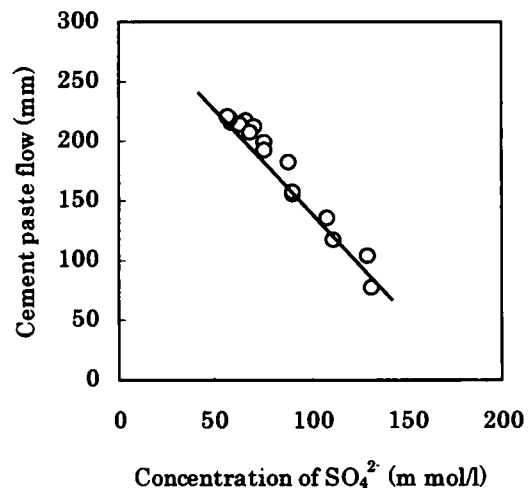


Fig. 4.7 Relationship between concentration of SO_4^{2-} and cement paste flow

4.2.3 流動性に与える硫酸アルカリの影響

a) 硫酸アルカリによる流動性の変化

半水セッコウ 0%のセメントを用いて、硫酸アルカリ添加の影響を検討した。硫酸アルカリ添加量とペーストフローとの関係を Fig. 4.8 に示す。硫酸ナトリウム、硫酸カリウムのいずれを添加した場合も添加量の増加にともないペーストフローは低下しており、これまでの報告²⁾と同様の傾向を示した。硫酸ナトリウム、硫酸カリウムいずれの場合も添加量が 0.4%を超えるとペーストフロー低下の割合がやや大きくなった。また、硫酸ナトリウム添加の方が、硫酸カリウムに比べて同一添加量におけるペーストフローが小さくなる傾向にあった。

硫酸アルカリは PC 添加セメントペーストの流動性に影響を与えること、添加量の増加にともない流動性が低下することがわかった。

b) 硫酸アルカリが流動性に影響を与える機構

4.2.2 項において、セッコウから溶出する硫酸イオンが PC 添加セメントペーストの流動性に影響を与えることを示した。硫酸アルカリから溶出する硫酸イオンについても同様に流動性に影響を与えているものと推定した。硫酸アルカリがペースト液相中の硫酸イオン濃度および PC 吸着量に与える影響を検討し、流動性との関係を考察した。

硫酸アルカリ添加量とペースト液相中の硫酸イオン濃度との関係を Fig. 4.9 に示す。いずれの場合も、添加量の増加にともない硫酸イオン濃度が増加した。また、同一添加量における流動性の低下が大きい硫酸ナトリウム添加系の方が、硫酸カリウムに比べて硫酸イオン濃度が高くなっている。流動性低下の傾向と、硫酸イオン濃度増加の傾向は類似しており、流動性と硫酸イオン濃度との相関性を示唆しているものと考えられる。

硫酸イオン濃度とペーストフローとの関係を Fig. 4.10 に示す。硫酸イオン濃度とペーストフローには相関性が認められ、硫酸イオン濃度の増加にともないペーストフローが低下する傾向にあることがわかる。硫酸アルカリから溶出した硫酸イオンも、セッコウから溶出した硫酸イ

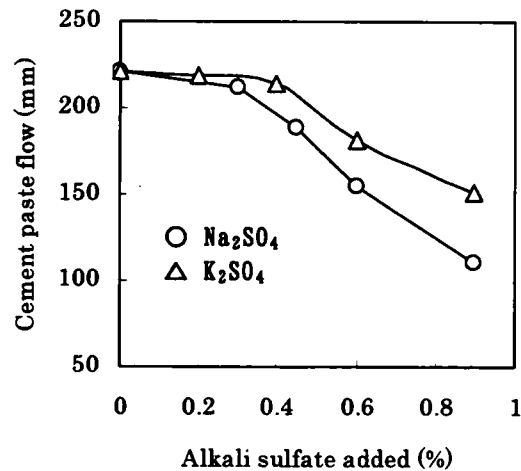


Fig. 4.8 Influence of alkali sulfate on cement paste flow

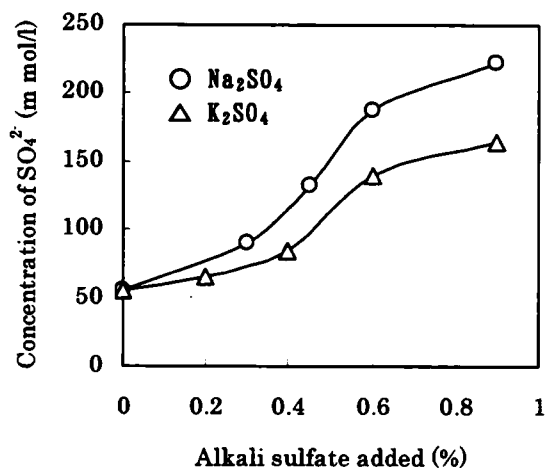


Fig. 4.9 Relationship between alkali sulfate and concentration of SO_4^{2-}

オンと同様に、濃度の増加にともない PC によるセメント粒子の分散効果を低下させているものと考えられる。

硫酸アルカリ添加量と PC 吸着量との関係を Fig. 4.11 に示す。硫酸ナトリウム、硫酸カリウムいずれを添加した場合も、添加量 0.4% 付近において PC 吸着量は減少し、その後は添加量が増加してもあまり変化はみられない。Fig. 4.9 に示したように、流動性の変化がやや大きくなる添加量 0.4% 付近において PC 吸着量に変化していることから、流動性の低下に何らかの影響を与えているものと推定された。

PC 吸着量とペーストフローとの関係を Fig. 4.12 に示す。PC 吸着量とペーストフローとの関係は、2つの領域に分けて考えることができる。フロー200mm 以上の領域では PC 吸着量の変化にともないフローが緩やかに変化している。一方、フロー200mm 以下の領域では、PC 吸着量にほとんど変化がみられないにもかかわらずフローは大きく変化している。流動性が高い領域においては、PC 吸着量の減少が流動性低下の一因になっているものと推定されるが、流動性が大きく低下する領域においては、PC 吸着量の変化からは流動性の変化を説明することはできないものと考えられる。

硫酸イオン濃度の影響と PC 吸着量の変化を併せて考えると、フロー200 mm 以上の領域では、硫酸イオンによる粒子の分散効果の低下と PC 吸着量の減少との複合作用により流動性が低下しているものと考えられる。しかし、流動性が大きく低下するフロー200mm 以下の領域においては、PC 吸着量の変化はほとんどないことから、硫酸イオンによる粒子の分散効果の低下が流動性低下の主要因であると考えられる。比較的流動性が高い領域においては、PC 吸着量の減少の影響が認められるものの、Fig. 4.10 に示すように全ての領域において硫酸イオン濃度とペーストフローとの間に高い相関性が認められることから、硫酸アルカリ添加による PC 添加セメントペーストの流動性の低下は、主として硫酸イオン濃度の増加にともなう PC

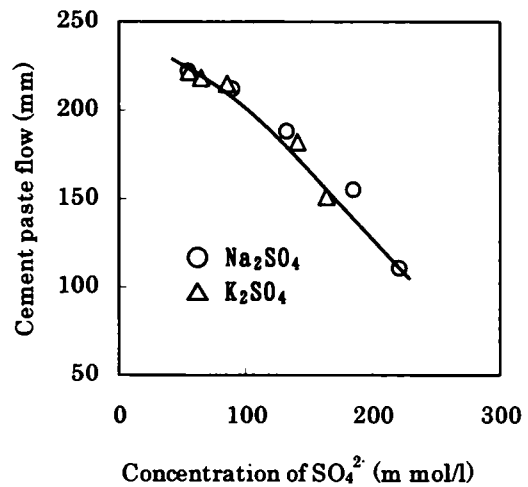


Fig. 4.10 Relationship between concentration of SO_4^{2-} and cement paste flow

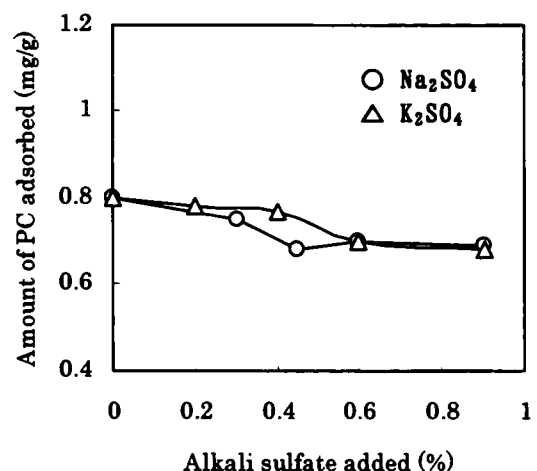


Fig. 4.11 Influence of alkali sulfate on amount of PC adsorbed

によるセメント粒子の分散効果の低下に起因するものと考えられる。

4.2.4 流動性に与える硫酸イオンの影響およびその機構

4.2.2 項および 4.2.3 項において、セッコウ、硫酸アルカリいずれから溶出した硫酸イオンも PC 添加セメントペーストの流動性を低下させることを示した。ここでは、両者をまとめて硫酸イオンが PC 添加セメントペーストの流動性に与える影響およびその機構について考察する。

硫酸イオン濃度とペーストフローとの関係を Fig. 4.13 に示す。溶出源に関わらず硫酸イオン濃度の増加にともない流動性が低下する傾向にあるが、同一硫酸イオン濃度で比較すると、セッコウより溶出した硫酸イオンの方が硫酸アルカリより溶出したものに比べて流動性を低下させる効果が大きくなっている。

第 3 章の石灰石微粉末ペーストを用いたモデル実験において、硫酸イオン濃度の増加にともなう PC による粒子の分散性低下の傾向は、共存する陽イオンの種類により異なり、2 価の陽イオンと共存する方が 1 価の陽イオンと共存する場合に比べてより大きく低下することを示した。Fig. 4.13 の結果はモデル実験の結果を反映しており、セメントペーストにおいても同様の機構により流動性が低下することを示唆している。PC による粒子の分散性低下の原因と考えられた硫酸イオンによる PC 吸着層厚の減少効果も、2 価の陽イオンと共存する方が大きいことから、硫酸イオンによる PC 添加セメントペーストの流動性低下は、硫酸イオン濃度の増加により生じる PC の立体障害効果の低下を主要因とするものと考えられる。ただし、陽イオンの効果については、PC 吸着層厚への影響も含め詳細な検討が必要である。

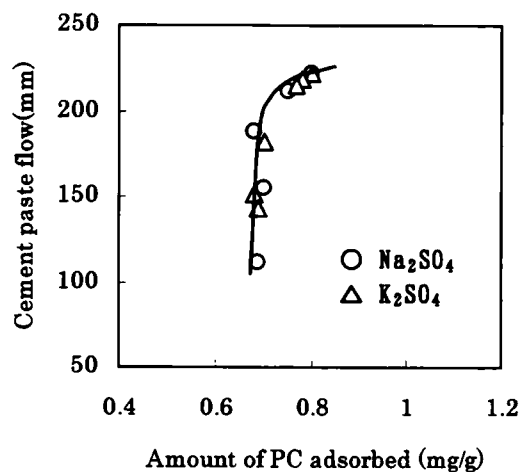


Fig. 4.12 Relationship between amount of PC adsorbed and cement paste flow

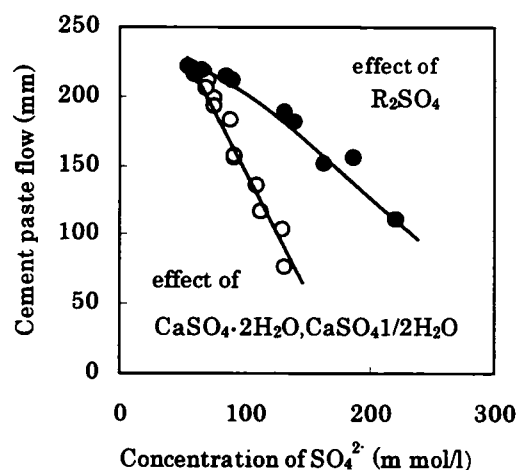


Fig. 4.13 Relationship between concentration of SO_4^{2-} and cement paste flow

4.3 普通ポルトランドセメントを使用したセメントペーストの流動性に与えるセッコウおよび硫酸アルカリの影響

4.3.1 実験概要

本節では、実機プラントで製造された普通ポルトランドセメントについて、セッコウおよび硫酸アルカリが PC を添加したセメントペーストの流動性に与える影響を把握し、ペースト液相中の硫酸イオン濃度の変化からその機構を検討する。

a)使用材料

セメントは、半水/二水セッコウ比の異なる 2 種類の普通ポルトランドセメントを使用した。それぞれのセメントの化学成分および半水/二水セッコウ比を Table 4.3 に示す。半水/二水セッコウ比は、セメントに含有される半水セッコウと二水セッコウの質量比を示すもので、セメント A および B に含有される半水セッコウ量は、セッコウ量全体の 46% および 71% であった。半水/二水セッコウ比は、サリチル酸メタノール選択溶解法により抽出した試料を用いて、TG-DTA により測定を行い算出した。各セメントのブレン比表面積は、A : 3320 cm²/g、B : 3310 cm²/g であった。セッコウの影響はセメント A および B で、硫酸アルカリの影響はセメント A で検討した。

PC は、3.2 節と同一のものを使用した。

硫酸アルカリとして、特級試薬の硫酸ナトリウムを使用した。ブレン比表面積 6000cm²/g に粉碎し、所定の添加量となるよう予めセメント A に混合した。

水は、イオン交換水を使用した。

b)ペーストフロー

4.2 節と同様にペーストフローを測定した。セメントペーストの水セメント比は 0.26 とし、PC 添加量はセメント質量の 1.5%あるいは 2.0%とした。練り上がり直後を基点として、60 分までの経時変化を測定した。試験温度は 20℃とした。

c)PC 吸着量

3.2 節と同一の方法により測定した。

d)硫酸イオン濃度

3.3 節と同一の方法により測定した。

Table 4.3 Chemical composition of cement

	Chemical composition (mass%)							Hemi/Gyp*
	SiO ₂	Al ₂ O ₃	Fe ₂ O ₃	CaO	Na ₂ O	K ₂ O	SO ₃	
Sample A	21.8	5.4	2.9	64.5	0.25	0.42	2.1	0.86
Sample B	22.1	5.3	2.7	65.0	0.22	0.32	1.9	2.29

*)Amount of Hemihydrate/Amount of Gypsum

4.3.2 流動性に与えるセッコウの影響

セメント A およびセメント B を使用し、PC の添加量をセメント質量の 1.5% としたセメントペーストのフローの経時変化を Fig. 4.14 に示す。セメントにより経時変化の傾向が異なっていることがわかる。セメント A の場合、練り上がり直後から 5 分にかけてわずかにフロー値が増加するが、その後 15 分にかけて緩やかに低下し、15 分以降は安定している。セメント B の場合は、練り上がり直後のフロー値は低い傾向にあるが、5 分にかけて急激に増加しその後は安定している。4.2.2 項において、試製セメント中の半水セッコウ量が多いと PC 添加セメントペーストの初期の流動性が低下し、その後の経時変化が大きくなることを示した。ここで検討したセメント A と B を比較すると、流動性の変化が大きいセメント B の方が半水セッコウの含有量が多い。普通ポルトランドセメントについても、試製セメント同様に半水セッコウの含有量が増加すると初期の流動性が低下し、その後の経時変化が大きくなる傾向にあると考えられる。

PC 吸着量の経時変化を Fig. 4.15 に示す。いずれのセメントを使用した場合も、PC 吸着量はほぼ同等であり、経時変化もほとんど認められない。Fig. 4.14 に示したように、ペーストフローはセメントの種類により経時変化の傾向が大きく異なっており、PC 吸着量は流動性の変化に対応していない。PC 吸着量とペーストフローの関係を Fig. 4.16 に示す。PC 吸着量はほぼ一定の値であるが、ペーストフローは大きく変化している。これは、Fig. 4.4 に示した試製セメントの場合と同様の傾向である。普通ポルトランドセメントにおいても、PC 吸着量から半水セッコウによる流動性の変化を説明することは困難であると考えられる。

セメントペースト液相中の硫酸イオン濃度の経時変化を Fig. 4.17 に示す。セメント A を使用した場合、練り上がりから 5 分にかけて濃度がわずかに低下するが 10 分にかけて増加しそ

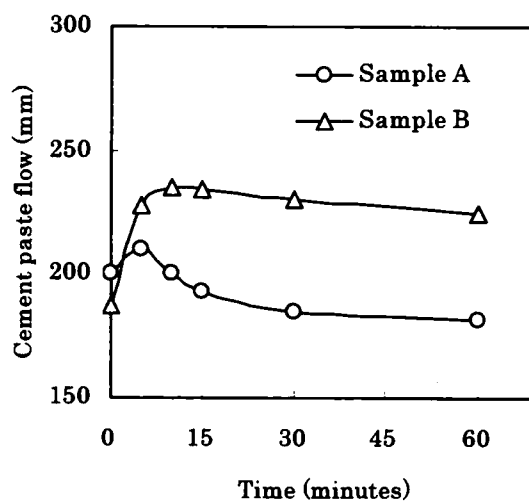


Fig. 4.14 The dependence of cement paste flow on time

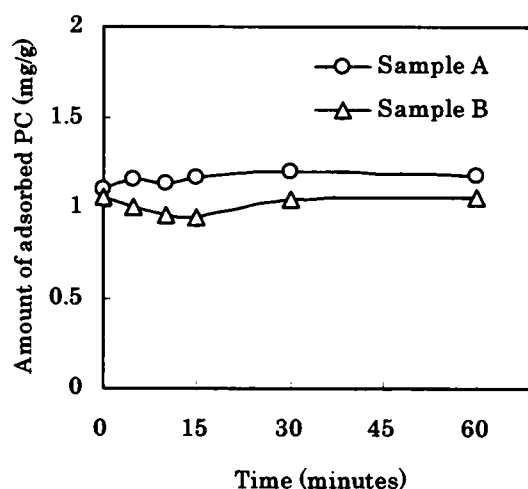


Fig. 4.15 The dependence of amount of PC adsorbed on time

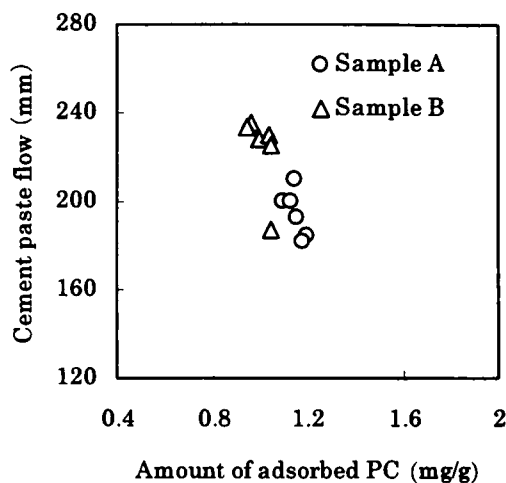


Fig. 4.16 Relationship between amount of PC adsorbed and cement paste flow

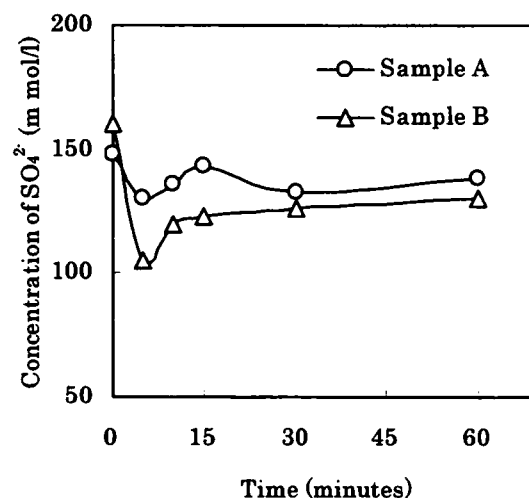


Fig. 4.17 The dependence of concentration of SO_4^{2-} on time

の後は安定している。セメント B は、練り上がり直後の濃度は高いが、5 分にかけて急激に低下しており、10 分にかけてわずかに増加した後、60 分までは安定している。硫酸イオン濃度の傾向をペーストフローの挙動と比較すると、フロー値が低下すると硫酸イオン濃度が増加し、フロー値が増加すると硫酸イオンが減少している。これは、試製セメントの場合と同様に、両者の相関性を示唆するものである。硫酸イオン濃度とペーストフローの関係を Fig. 4.18 に示す。セメントの種類に関わらず両者の間には一定の傾向が認められ、硫酸イオン濃度の増加にともないペーストフローが低下する傾向にあることがわかる。Fig. 4.13 に示した試製セメントでの結果と同様に、普通ポルトランドセメント

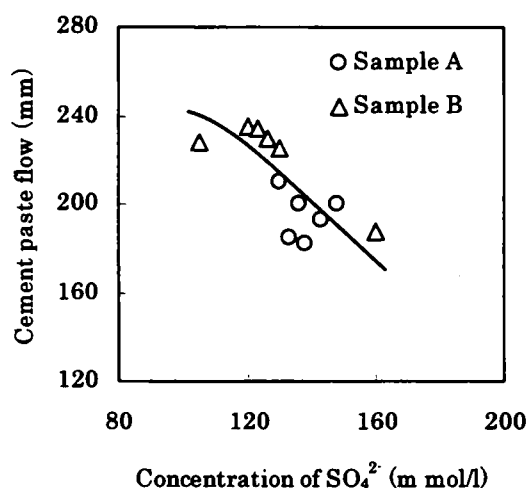


Fig. 4.18 Relationship between concentration of SO_4^{2-} and cement paste flow

においても硫酸イオン濃度の増加にともないセメント粒子表面に形成された PC の吸着層厚が減少し、立体障害効果によるセメント粒子の分散効果が低下しているものと推定される。

普通ポルトランドセメントについても、半水セッコウによる PC 添加セメントペーストの流動性の変化は、半水セッコウからペースト液相中に溶出する硫酸イオンの濃度変化に起因しており、硫酸イオン濃度の増加にともない PC の立体障害効果が低下し流動性も低下するものと推定される。

4.3.3 流動性に与える硫酸アルカリの影響

セメント A に硫酸ナトリウムを添加し、硫酸アルカリが流動性に与える影響を検討した。硫酸ナトリウム添加量とペーストフローとの関係を Fig. 4.19 に示す。PC の添加量はセメント質量の 2.0% とした。硫酸ナトリウム添加量の増加にともない、ペーストフローは低下している。これは、これまでの報告²⁾と同様の傾向であり、Fig. 4.8 に示した試製セメントにおける傾向とも一致している。普通ポルトランドセメントにおいても、硫酸アルカリ量の増加にともない PC 添加セメントペーストの流動性が低下するものと考えられる。

4.3.2 項ではセッコウから溶出する硫酸イオンの影響を検討した。硫酸アルカリの添加による流動性低下の機構については、4.4 節で詳細に検討する。

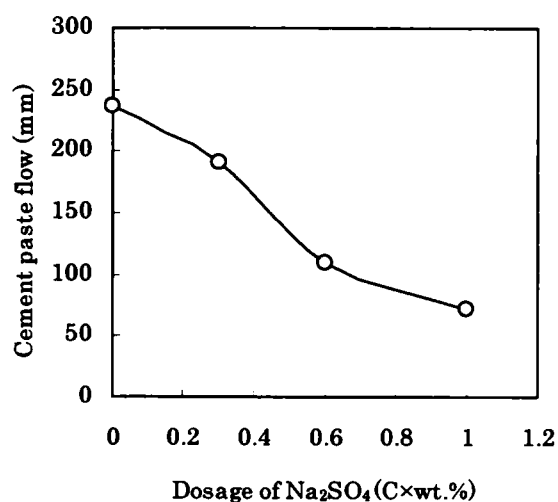


Fig. 4.19 Influence of alkali sulfate on cement paste flow

4.4 ポリカルボン酸系高性能AE 減水剤の吸着特性および立体障害効果に与える硫酸イオンの影響

4.4.1 実験概要

4.2 節の検討において、硫酸イオンによる PC 添加セメントペーストの流動性低下の機構において、PC の立体障害効果の低下が重要な要因であることを示したが、硫酸アルカリを添加した場合、比較的流動性が高い領域において、PC 吸着量の減少が流動性低下の一因になっているものと考えられた。硫酸イオンによる PC 添加セメントペーストの流動性低下の機構を PC 吸着量の変化から考察した報告はいくつかあるが^{16),17)}、4.2 節での検討も含めて限られた領域の PC 添加量において論じられているため、PC の吸着特性に与える硫酸イオンの影響および吸着特性の変化が流動性に与える影響を的確に把握しているとはいえない。また、硫酸イオン濃度の増加により PC 吸着層厚が変化することから、吸着特性の変化だけでなく立体障害効果の変化も考慮して、流動性に与える硫酸イオンの影響を検討する必要があると考えられた。

本節では、幅広い PC 添加量領域において硫酸イオンが PC 添加セメントペーストの流動性に与える影響を把握し、流動性に与える硫酸イオンの影響を PC の吸着特性および立体障害効果の両面から検討する。

a)使用材料

セメントは、4.3 節のセメント A を使用した。

硫酸アルカリは、4.3 節の硫酸ナトリウムを使用し、所定の添加量となるよう予めセメントに混合した。

PC は、3.2 節と同一のもの、水は、イオン交換水を使用した。

b)ペーストフロー

4.2 節と同様にペーストフローを測定した。セメントペーストの水セメント比は 0.26 とし、PC 添加量はセメント質量の 1.0~3.0%とした。硫酸ナトリウムの添加量は、セメント質量の 0、0.3、0.6 および 1.0%とした。測定は、練り上がり直後に行なった。試験温度は 20℃とした。

c)PC 吸着量

3.2 節と同一の方法により測定した。

d)硫酸イオン濃度

3.3 節と同一の方法により測定した。

e)結合水量

b)において調整したセメントペーストを、4.2 節 d)と同一の方法により乾燥を行い、熱質量分析により 900℃までの加熱減量を測定し、結合水量とした。

4.4.2 流動性に与える硫酸アルカリの影響

PC 添加量とペーストフローとの関係を Fig. 4.20 に示す。4.2 節と同様に、硫酸ナトリウム

の添加によりペーストの流動性が低下している。硫酸ナトリウム添加量 0% の場合、PC 添加量の増加にともないフロー値が増大し、添加量 2.5% でフロー値はほぼ最大となった。硫酸ナトリウム添加量の増加にともない、PC 添加量とフロー値との関係は変化した。硫酸ナトリウム添加量 0.3% および 0.6% の場合、硫酸ナトリウム添加量 0% と同様に PC 添加量の増加にともないフロー値が増大した。しかし、フローの最大値は硫酸ナトリウム添加量の増加にともない低下した。硫酸ナトリウム添加量 1.0% の場合は、特徴的な挙動を示しており、PC 添加量を 3.0% まで増加させてもフロー値の増加はほとんど認められなかった。

4.2 節および 4.3 節においても硫酸アルカリの添加により PC 添加セメントペーストの流動性が低下することを示したが、PC 添加量を増加させても、硫酸アルカリによる流動性の低下を完全に回復できないことが明らかとなった。このことは、高流動、高強度コンクリートの製造において、実用上重要な知見である。すなわち、何らかの影響によりセメント中の硫酸アルカリ量が増加した場合、PC 添加量を増加させても所定の流動性が得られない可能性がある。

硫酸ナトリウム添加量とペースト液相中の硫酸イオン濃度との関係を、PC 添加量 1.5%、2.0% および 3.0% の場合について Fig. 4.21 に示す。いずれの PC 添加量の場合も、硫酸ナトリウム添加量の増加にともない硫酸イオン濃度は増加している。硫酸ナトリウム添加量 1.0% の場合、添加した硫酸ナトリウムが全て溶解した場合の硫酸イオン濃度の計算値は約 270 mmol/l となる。添加量 0% の測定値にこれを加算すると約 420 mmol/l となり、添加量 1.0% の測定値とほぼ一致する。0.3% および 0.6% についても計算値と測定値はほぼ一致することから、添加した硫酸ナトリウムはほぼ溶解しているものと考えられる。硫酸ナトリウム添加量の増加にともなう流動性の低下は、硫酸イオン濃度の増加にともなう PC の吸着特性の変化^{16),17)}あるいは立体障害効果の変化の影響を受け生じたものと推定された。しかし、硫酸ナトリウム添加

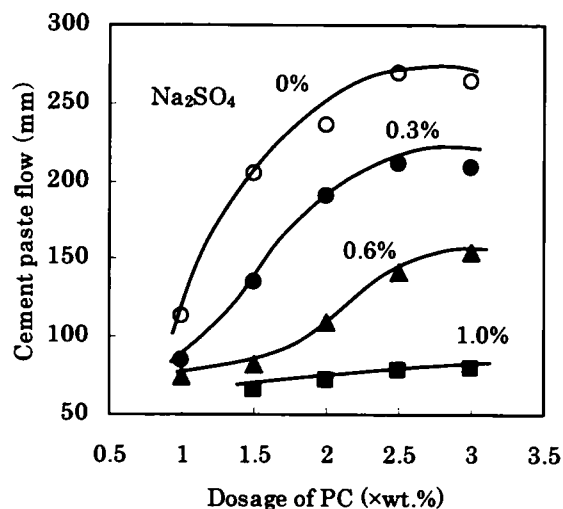


Fig. 4.20 Relationship between dosage of PC and cement paste flow

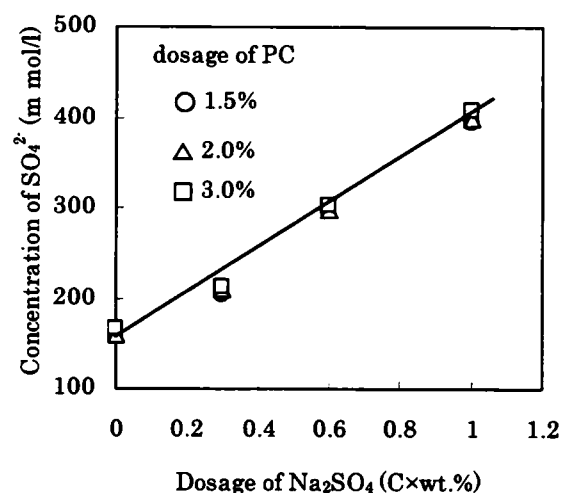


Fig. 4.21 Relationship between dosage of Na₂SO₄ and concentration of SO₄²⁻

量 1.0% の場合、PC を 3.0% まで添加してもフロー値の増加がほとんど認められなかったことから、硫酸ナトリウムにより水和が促進され、流動性が低下した可能性も考えられる。そのため、水和性状の変化についても考慮する必要があると考えられた。

4.4.3 PC の吸着特性に与える硫酸イオンの影響

a) 硫酸イオンによる PC 吸着量の変化

PC 添加量と PC 吸着量との関係を Fig. 4.22 に示す。硫酸ナトリウム添加量 0% の場合、PC 添加量 1.0% から 1.5% にかけて PC 吸着量は急増し、2.0% でほぼ最大に達した。硫酸ナトリウム添加量の増加にともない、PC の添加による PC 吸着量増加の傾向は変化した。硫酸ナトリウム添加量の増加にともない、PC 添加量が少ない領域における PC 吸着量が減少するとともに、PC 吸着量がほぼ最大となる PC 添加量が高くなった。しかし、いずれの硫酸ナトリウム添加量の場合も、PC 添加量の増加にともない PC 吸着量は増加する傾向を示しており、若干の差は認められるものの、硫酸ナトリウム添加量 0% における飽和吸着量とほぼ同様の値にまで増加した。

PC 添加量 1.5%、2.0% および 3.0% の場合のペースト液相中の硫酸イオン濃度と PC 吸着量との関係を Fig. 4.23 に示す。PC 添加量 1.5% および 2.0% の場合は、硫酸イオン濃度の増加にともない PC 吸着量が減少しているが、PC 添加量 3.0% においては、硫酸イオン濃度に関わらず PC 吸着量はほぼ同等となった。PC 添加量が少ない領域においては、硫酸イオンの影響により PC 吸着量が減少するが、飽和吸着濃度付近まで PC 添加量が増加すると、硫酸イオンが PC 吸着量に与える影響は小さくなるものと考えられる。

b) 硫酸イオンが PC の吸着特性に影響を与える機構

硫酸イオンが PC の吸着特性に影響を与える要因として、間隙質物質への吸着の抑制効果と、PC の吸着能力の変化とが考えられる。

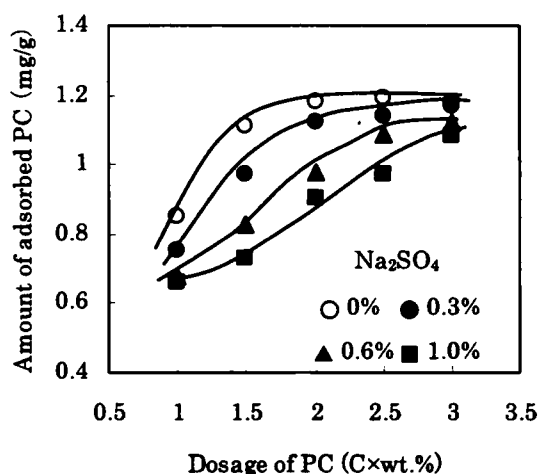


Fig. 4.22 Relationship between dosage of PC and amount of adsorbed PC

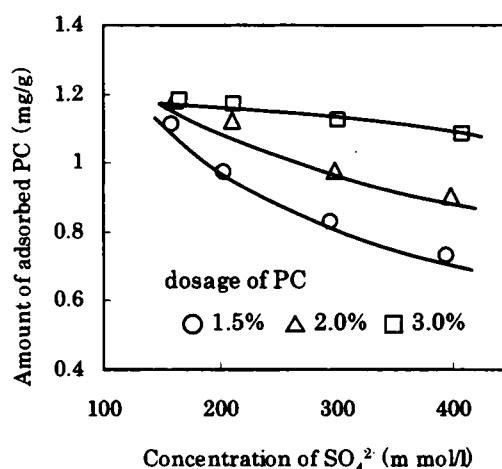


Fig. 4.23 Relationship between concentration of SO_4^{2-} and amount of adsorbed PC

セメント粒子表面への有機混和剤の吸着は不均一であり、間隙質物質に多く吸着することが知られている¹⁴⁾。PC についても、 C_3S に比べ C_3A に多く吸着することが示されている¹⁵⁾。間隙質物質への PC と硫酸イオンとの競争吸着現象について検討された例は少ないが、平泉らの報告¹⁹⁾から液相中の硫酸イオンの影響により間隙質物質への PC の吸着が抑制されるものと考えられる。本研究においても、硫酸イオンにより間隙質物質への PC の吸着が抑制され、セメント全体としての PC 吸着量が減少したのと考えられる。ただし、Fig. 4.22 に示すように硫酸ナトリウム添加量に関わらず飽和吸着量はほぼ同等であることから、硫酸イオン濃度が高い場合も、PC 添加量の増加により PC 吸着量は増加するものと推定される。

液相中の硫酸イオンによる PC の吸着能力の変化も考慮しなければならない。太田ら¹⁶⁾は、硫酸イオンの影響により PC を構成するポリマーが収縮することを示しており、収縮にともない吸着部位が減少し PC の吸着量が減少すると考察している。Fig. 4.22 に示すように、硫酸ナトリウム添加量 0.6% および 1.0% の場合、PC 添加量が少ない領域における吸着量の減少が著しい。これは硫酸イオンによる PC の吸着能力の変化の影響を強く受けているものと考えられる。

以上のように、硫酸イオンによる PC の吸着特性の変化は、間隙質物質への吸着抑制効果と、PC 吸着能力の変化との相乗効果によるものと考えられるが、今後詳細な検討が必要であろう。

4.4.4 硫酸イオンによる流動性の変化に与える PC 吸着量の影響

PC 吸着量とペーストフローとの関係を、PC 添加量ごとに Fig. 4.24 に示す。PC 添加量 1.5% の場合、PC 吸着量とフロー値との間に正の相関が認められた。この傾向は従来の報告¹⁷⁾と一致しており、硫酸イオンによる PC 吸着量の低下が、流動性低下の一因となっていることを示している。PC 添加量 2.0% の場合、1.5% の場合に比べ相関性は弱くなった。PC 添加量 3.0% においては、PC 吸着量はほぼ同等であるにも関わらずフロー値は大きく変化した。PC 添加量 2.0% および 3.0% の結果は、4.2.3 項での結果と類似しており、PC 添加量の増加にともない

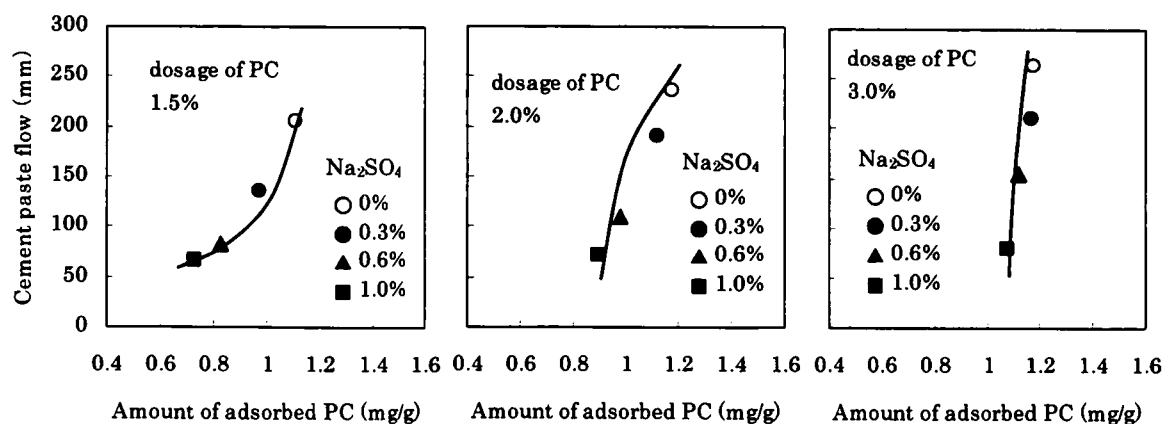


Fig. 4.24 Relationship between amount of adsorbed PC and cement paste flow

PC 吸着量の変化が流動性に与える影響が小さくなることを示している。

以上のように、液相中の硫酸イオン濃度が大きく異なる系における PC 吸着量と流動性との関係は、PC 添加量によりその傾向が大きく異なることがわかる。すなわち、硫酸イオンによる流動性の変化を PC 吸着量の変化から考察する場合、限られた領域の PC 添加量における結果からは的確に判断できないことを示している。

硫酸イオンにより PC を構成するポリマーの性状が変化し、PC の吸着能力が変化すると考えられることから¹⁶⁾、流動性に与える PC 吸着量の影響は、硫酸ナトリウム添加量ごとに検討する必要があると考えられた。PC 吸着量とペーストフローとの関係を、硫酸ナトリウム添加量ごとにまとめて Fig. 4.25 に示す。

硫酸ナトリウム添加量 0、0.3 および 0.6% の場合、PC 吸着量 1.0mg/g 付近を境界として、PC 吸着量とフロー値との関係は変化した。PC 吸着量 1.0mg/g 程度以下の領域においては、PC 吸着量とフロー値との間に正の相関が認められた。硫酸イオンの影響により PC 吸着量がこの領域にまで減少する場合は、PC 吸着量の変化が流動性の変化の一因となっているものと考えられる。PC 添加量が少ない場合、つまり Fig 4.24 における PC 添加量 1.5% がこれに相当する。一方、PC 吸着量が 1.0mg/g 程度以上になると、PC 吸着量の変化はわずかであるにもかかわらず、フロー値は急増した。このとき、同一の PC 吸着量におけるフロー値は硫酸ナトリウム添加量の増加にともない低くなる傾向を示した。PC 吸着量が 1.0mg/g 程度以上の領域においては、PC 吸着量の変化が流動性に与える影響は小さいものと考えられる。

硫酸ナトリウム添加量 1.0% の場合は特徴的な挙動を示し、PC 吸着量が増加してもフロー値の増加は認められなかった。この場合、PC 吸着量の変化から流動性の変化を説明できない。

以上より、PC 添加量が少ない領域、すなわち PC 吸着量が飽和吸着量に達していない領域においては、硫酸イオンによる PC 吸着量の減少が流動性低下の一因であると考えられるが、飽和吸着量に達した領域では、PC 吸着量の変化が流動性に与える影響は小さい。したがって、他の要因により流動性が低下するものと考えられる。PC 吸着量の変化だけでは、硫酸イオンによる流動性低下の機構を説明できないことが示された。

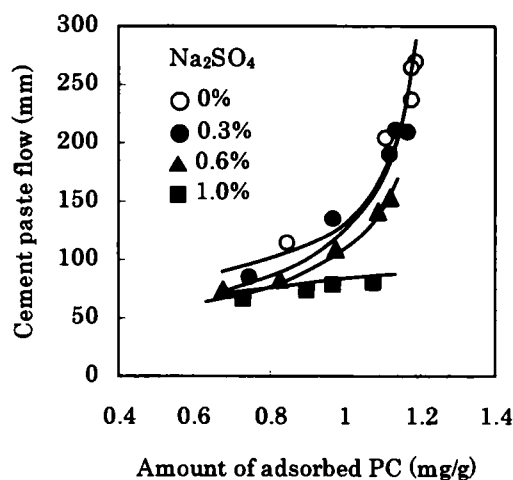


Fig. 4.25 Relationship between amount of adsorbed PC and cement paste flow

4.4.5 初期水和性状と流動性の関係

硫酸アルカリはセメントの初期水和に影響を与えることから²⁰⁾、初期水和性状の変化と流動性との関連について検討する必要がある。そこで、硫酸ナトリウムの添加による流動性の変化

を、初期水和性状の変化から検討した。結合水量とペーストフローの関係を Fig. 4.26 に示す。400℃ までの結合水量を²¹⁾、流動性に影響を与えと考えられるアルミネート相の初期水和性状を表す指標とし²⁰⁾、900℃までの結合水量をセメント粒子全体の初期水和性状を表す指標とした。いずれの硫酸ナトリウム添加量の場合も、結合水量はほぼ同等であり、PC 添加量の増加による変化も認められない。

結合水量に大きな変化は認められないが、Fig. 4.20 に示したように、流動性は大きく変化している。硫酸ナトリウムの添加による流動性の変化を考える場合、初期水和性状の変化が流動性に与える影響は少ないものと推定されるが、より詳細な検討が必要である。

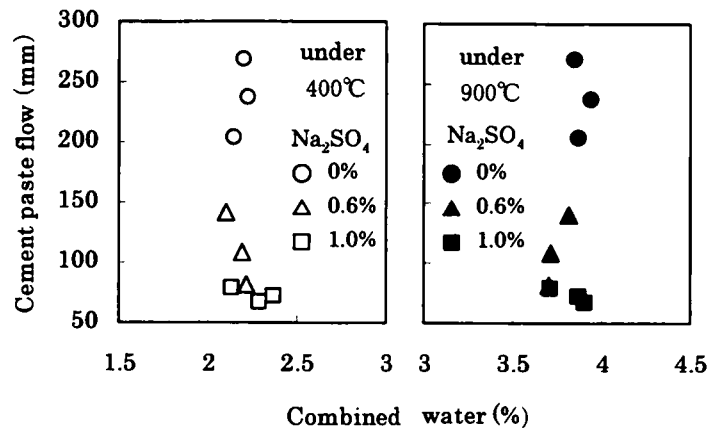


Fig. 4.26 Relationship between combined water and cement paste flow

4.4.6 流動性の変化に与える立体障害効果の影響

硫酸イオンによる流動性の変化を、PC 吸着量の変化だけでは説明できないと考えられたため、PC 添加量の領域を広げた本節での検討においても、硫酸イオンによる立体障害効果の低下の影響を考慮する必要があるものと考えた。

ペースト液相中の硫酸イオン濃度とペーストフローとの関係を、PC 添加量 1.5%、2.0% および 3.0% の場合について Fig. 4.27 に示す。いずれの PC 添加量の場合も、硫酸イオン濃度とフロー値との間には負の相関が認められた。この結果は、PC 添加量に関わらず、硫酸イオン濃度の増加にともない PC 吸着層厚が減少し、立体障害効果の低下の影響を受け流動性が低下することを示唆している。

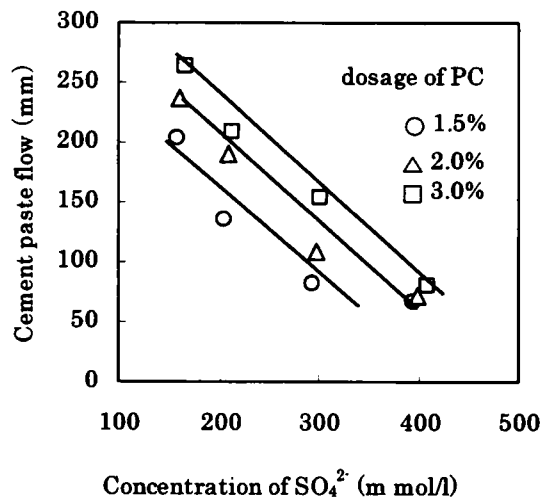


Fig. 4.27 Relationship between concentration of SO_4^{2-} and cement paste flow

4.4.5 項において、PC 吸着量 1.0mg/g 付近を境界として、PC 吸着量が流動性に与える影響が変化することを示した。Fig. 4.24 に示したように、PC 添加量 1.5% および 2.0% の場合、硫

酸イオン濃度が高い領域においては PC 吸着量が 1.0 mg/g 以下に減少していることから、立体障害効果の低下の影響と同時に PC 吸着量の変化の影響も受け、流動性が低下しているものと考えられた。そこで、PC 吸着量が飽和吸着量に達しているか否かを考慮し、立体障害効果の影響を検討した。

硫酸イオン濃度とフロー値との関係を、PC 吸着量 1.0mg/g を境界として PC 吸着量ごとに整理し Fig. 4.28 に示す。Fig. 4.22 に示したように、飽和吸着量は硫酸イオン濃度により若干異なるが、ここでは硫酸イオン濃度に関わらず 1.0mg/g 以上であればほぼ飽和吸着量に達していると仮定して議論する。いずれ

の領域においても、硫酸イオン濃度とフロー値との間に負の相関が認められる。PC 吸着量に関わらず、硫酸イオン濃度の増加にともない PC 吸着層厚が減少し、立体障害効果の低下が生じ流動性が低下しているものと推定される。硫酸イオン濃度の増加にともなう流動性低下の割合は、PC 吸着量により異なっており、PC 吸着量が少ない領域においては低下の割合が低くなっている。PC 吸着量が飽和吸着量に達していない領域では、PC 吸着層の形成が不完全なため、硫酸イオンによる PC 吸着層厚の変化が小さいものと推定される。

4.4.7 硫酸イオンによる流動性低下の機構

硫酸イオンによる流動性低下の機構を、PC 吸着量と立体障害効果との両面から考察する。

PC 添加量が少ない領域、すなわち PC 吸着量が飽和吸着量に達していない領域においては、硫酸イオンによる PC 吸着量の減少と PC 吸着層厚の減少に基づく立体障害効果の低下との相乗効果により流動性が低下すると説明することが可能である。一方、PC 添加量が多い領域、特に飽和吸着濃度に近い領域においては、PC 吸着量の変化が流動性に与える影響は小さく、立体障害効果の低下が流動性の低下に与える影響が大きいものと推定される。

硫酸イオンによる流動性低下の機構において、PC 吸着量の変化だけでなく、立体障害効果の変化が重要であることを示した²²⁾。立体障害効果については、立体障害反発力の実測等²³⁾も含めより詳細な検討が必要であると考えられる。

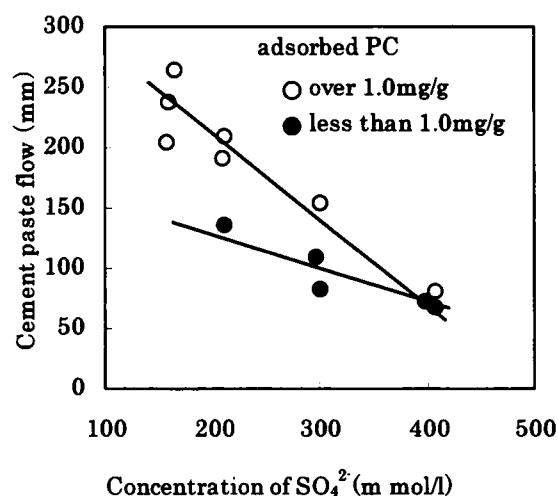


Fig. 4.28 Relationship between concentration of SO_4^{2-} and cement paste flow

4.5 ポリカルボン酸系高性能 AE 減水剤を添加したセメントペーストの流動性に与える温度の影響

4.5.1 実験概要

半水セッコウ含有量の異なる 2 種類の普通ポルトランドセメントを使用し、PC 添加セメントペーストの流動性に与える温度条件の影響を把握し、ペースト液相中の硫酸イオン濃度の変化から PC によるセメント分散効果に与える温度条件の影響について考察する。

a) 使用材料

セメントは、4.3 節と同一の 2 種類の普通ポルトランドセメントを使用した。

石灰石微粉末は、3.2 節と同一のものを使用した。

PC は、3.2 節と同一のものを使用した。

水は、イオン交換水を使用した。

b) ペーストフロー

4.2 節と同様にペーストフローを測定した。セメントペーストの水セメント比は 0.26 とし、PC 添加量をセメント質量の 1.5% とした。練り上がり直後を基点として、60 分までの経時変化を測定した。試験温度は 5、20 および 35°C とした。石灰石微粉末ペーストについても同様にフローの経時変化を測定した。石灰石微粉末ペーストの水粉体質量比は 0.20、PC 添加量は石灰石微粉末質量の 1.0% とし、ホバート型ミキサにより 3 分間練り混ぜ作製した。

c) PC 吸着量

3.2 節と同一の方法により測定した。

d) 硫酸イオン濃度

3.3 節と同一の方法により測定した。

4.5.2 流動性に与える温度の影響

セメント A を使用したセメントペーストのフローの経時変化を Fig. 4.29 に示す。温度条件により流動性は異なり、15 分以内にその傾向が顕著にみられる。20°C の場合、練り上がり直後から 5 分にかけてわずかにフロー値が増加するが、その後 15 分にかけて緩やかに低下し、15 分以降は安定している。35°C の場合、20°C に比べて練り上がり直後のフロー値は高いが、15 分にかけて低下し、15 分以降は 20°C と同様のフロー値となり安定している。5°C の場合、20°C に比べて練り上がり直後のフロー値

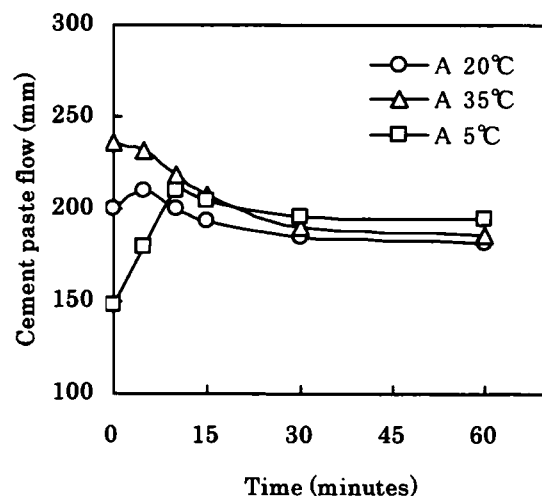


Fig. 4.29 The dependence of cement paste flow on time (Sample A)

は大きく低下しているが、その後急激に増加し、15 分以降は 20℃同様のフロー値となり安定している。

セメント B を使用したセメントペーストのフローの経時変化を Fig. 4.30 に示す。セメント A と同様に、温度条件により流動性が変化しているが、その傾向はセメント A の場合と異なっている。20℃の場合、練り上がり直後のフロー値は低い傾向にあるが、5 分にかけて増加しその後は安定している。35℃の場合、練り上がり直後のフロー値は 20℃に比べて高くなり、その後は緩やかに低下する傾向にあるが、60 分まで大きな変化はみられない。5℃の場合、練り上がり直後のフロー値は 20℃とほぼ同等であるが、5 分にかけてさらに低下し、その後 10 分にかけて急激に増加し安定している。

以上より、いずれのセメントを使用した場合も、低温になるほど初期の流動性が低くなり、その後の経時変化が大きくなったが、その傾向は、セメント中の半水/二水セッコウ比が高い方がより顕著である。

4.5.3 PC 吸着層に与える温度の影響

PC を構成するポリマーの大きさ、形状等が温度により変化すれば、PC 吸着層厚が変化し粒子の分散効果も変化するものと考えられる。すなわち、温度により PC 吸着層厚が変化しているのであれば、セメント以外の粉末を用いた場合も、温度により PC による粉末の分散効果が変化するものと推定した。ここでは、セメントに比べて水和反応性の低い石灰石微粉末ペーストを用いて PC による粒子の分散効果の温度依存性を検討する。

Fig.4.31 に石灰石微粉末ペーストの経時変化を示す。温度による流動性の変化は認められず、時間の経過にともなう変化もほとんどない。5～35℃の範囲においては、PC 吸着層厚は温度の影響を受けず、PC による粒子の分散効果も変化していないものと考えられる。しかし、Fig. 4.29 および 4.30 に示したように、セメントペーストにおいては温度条件の変化にともない流

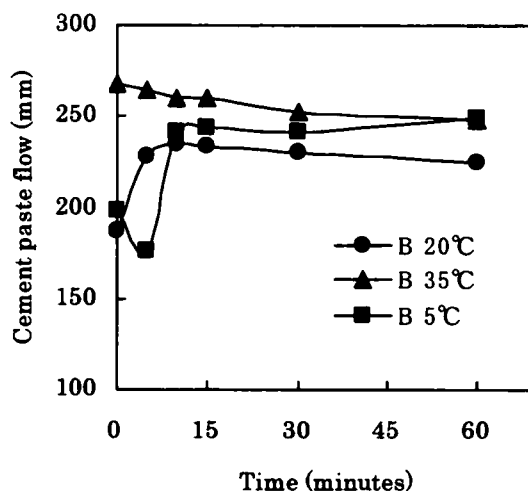


Fig. 4.30 The dependence of cement paste flow on time (Sample B)

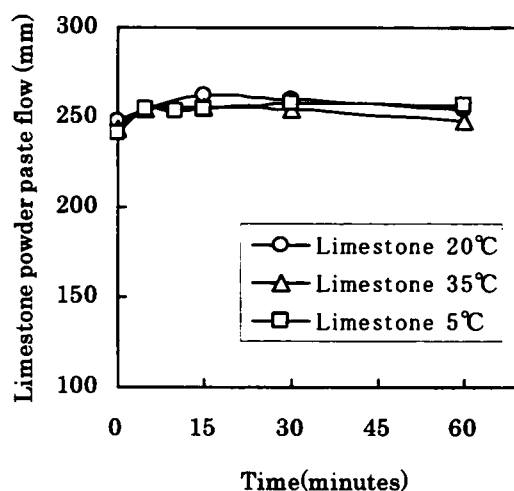


Fig. 4.31 The dependence of limestone powder paste flow on time

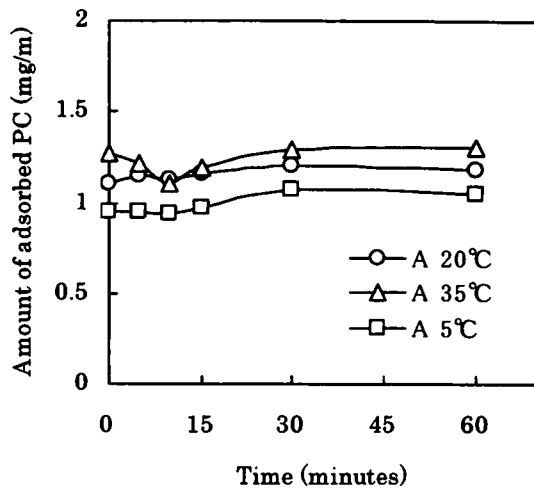


Fig. 4.32 The dependence of amount of adsorbed PC on time (Sample A)

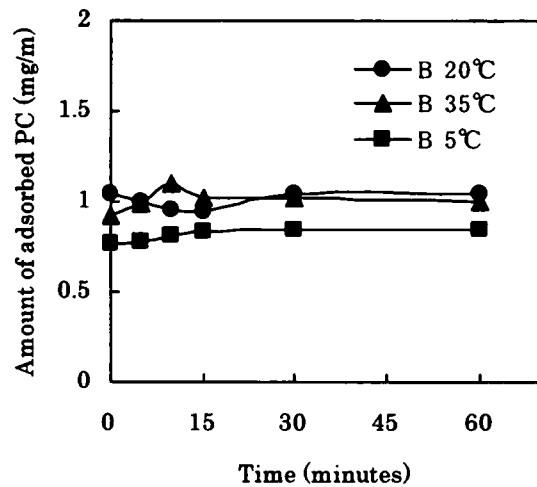


Fig. 4.33 The dependence of amount of adsorbed PC on time (Sample B)

動性が変化している。これより、温度変化そのものではなく、温度変化にともなうセメントの水和性状の変化の影響を受け、PC によるセメント分散効果が変化したものと推定された。

4.5.4 PC 吸着量に与える温度の影響

PC 吸着量の経時変化を Fig. 4.32 および 4.33 に示す。いずれの温度の場合も、時間の経過にともなう PC 吸着量の変化は小さい。初期の流動性が低く、経時変化も大きい 5°C の場合も、20°C および 35°C に比べて吸着量は少ないが、いずれの時点においても吸着量はほぼ一定であり、流動性の経時変化に対応していない。

PC 吸着量とペーストフローとの関係を Fig.

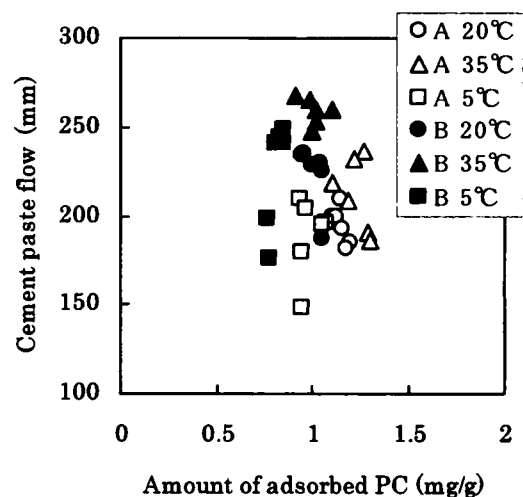


Fig. 4.34 Relationship between amount of adsorbed PC and cement paste flow

4.34 に示す。両者の間に明確な関係は認められない。したがって、温度条件の変化によるペーストの流動性の変化を PC 吸着量からは説明できない。PC 吸着量の経時変化はほとんど認められないが、温度条件ならびに半水/二水セッコウ比の違いにより流動性が経時的に大きく変化していることから、PC による粒子の分散効果が変化した、流動性が変化したものと推定される。

4.5.5 ペースト液相中の硫酸イオン濃度を与える温度の影響

温度条件の変化にともなうセメントペーストの流動性の変化は、セメント中の半水/二水セ

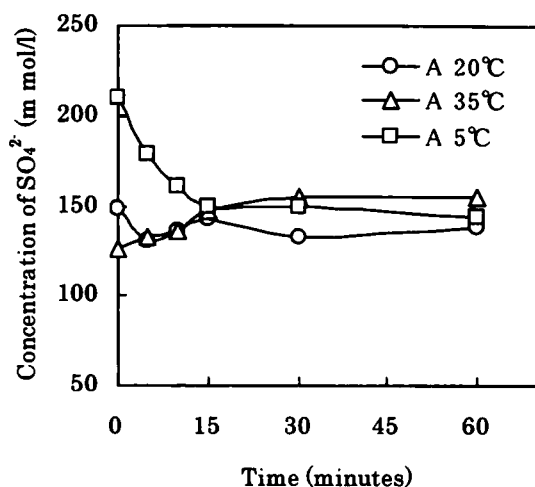


Fig. 4.35 The dependence of concentration of SO_4^{2-} on time (Sample A)

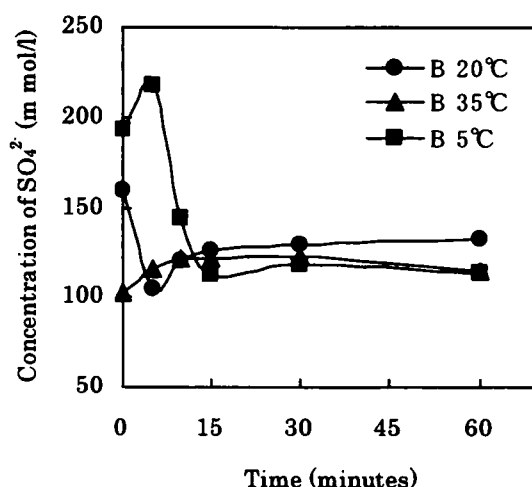


Fig. 4.36 The dependence of concentration of SO_4^{2-} on time (Sample B)

コウ比により異なっており、特に 15 分までの経時変化が大きい。これは、4.2 および 4.3 節における傾向と類似している。これより、流動性の変化は、温度条件の変化にともなうペースト液相中の硫酸イオン濃度の変化に依存しているものと推定される。

セメント A を使用したセメントペーストの液相中の硫酸イオン濃度の経時変化を Fig.4.35 に示す。20°C の場合、5 分にかけて濃度がわずかに低下するが、10 分にかけて増加しその後は安定している。35°C の場合、練り上がり直後から 15 分にかけて緩やかに増加し、その後は安定している。5°C の場合、20°C および 35°C に比べて練り上がり直後の濃度が非常に高くなっているが、その後急激に低下し 15 分以降は 20°C および 35°C とほぼ同等となっている。

セメント B の場合の硫酸イオン濃度の経時変化を Fig. 4.36 に示す。温度により硫酸イオン濃度が変化しているが、経時変化の傾向はセメント A の場合とは異なっている。20°C の場合、練り上がり直後の濃度は高いが、5 分にかけて急激に低下しその後は安定している。35°C の場合、練り上がり直後の濃度が 20°C に比べて低くなり、その後の変化も緩やかである。5°C の場合、練り上がり直後の濃度が 20°C に比べて増加しており、5 分にかけてさらに増加している。その後は 10 分にかけて急激に低下し 20°C および 35°C と同等の濃度となり安定している。20°C および 5°C における練り上がり直後から 15 分にかけての硫酸イオン濃度の変化は、セメント A に比べて大きい傾向にある。セッコウの溶解度は温度により異なることが知られており⁷⁾、5～35°C の範囲においては特に半水セッコウの溶解度の変化が大きい。半水セッコウの溶解度は低温になるほど高くなり、20°C 以下の領域においては温度の低下にともない急激に溶解度が高まる。つまり、5°C においては、半水セッコウから溶出する硫酸イオンが 20°C および 35°C に比べて著しく増加するために、練り上がり直後の硫酸イオン濃度が高まったものと考えられる。また、半水セッコウから溶出した硫酸イオン濃度は、過飽和に達し二水セッコウとして析出す

るために ③、15 分にかけて濃度が低下したものと推定される。なお、15 分以降の硫酸イオン濃度は、セメント A に比べてセメント B の方が低い傾向にある。Table 4.3 に示したように、セメント B の方が全アルカリ量が高い。15 分以降の濃度の違いは、セメント中の硫酸アルカリから溶出する硫酸イオン量の違いによると考えられる。

4.5.6 PC によるセメント粒子の分散効果に与える温度の影響

温度条件の変化にともなう硫酸イオン濃度の変化は、フロー値の変化の傾向とよく対応している。すなわち、硫酸イオン濃度が増加するとフロー値が低下し、濃度が低下するとフロー値が増加する傾向を示している。硫酸イオン濃度とペーストフローの関係を Fig. 4.37 に示す。温度条件に関わらず硫酸イオン濃度とペーストフローとの間には相関性が認められ、硫酸イオン濃度の増加にともないフロー値が低下している。いずれの温度条件においても、硫酸イオン濃度の増加にともない PC 吸着層厚が減少し、PC による粒子の分散効果が低下し流動性が低下したものと考えられる。

以上整理すると、PC によるセメント分散効

果の温度による変化は、硫酸イオン濃度の温度変化に依存しており、硫酸イオン濃度の変化にともない PC 吸着層厚が変化し、セメント粒子の分散効果が変化しているものと考えられる。温度の変化にともなう硫酸イオン濃度の変化はセッコウの溶解度の温度変化に起因すると考えられることから、PC によるセメント分散効果の温度による変化は、溶解度の温度変化が大きい半水セッコウの影響を強く受けるものと考えられる。Fig. 4.29 および 4.30 に示した PC 添加セメントペーストの流動性の温度依存性も、ここで示した硫酸イオン濃度の変化にともなう PC によるセメント分散効果の変化から説明できる。今回得られた流動性の温度変化は名和ら^⑨の報告と類似している。名和らの検討においても硫酸イオン濃度の温度変化がセメント粒子の分散効果の変化の一因になっているものと考えられる。

セッコウはセメントペーストの流動性に影響を与えているエトリンガイトの生成に大きく関与している²⁰⁾。そのため、温度変化による初期の水和生成物の変化からセッコウが流動性に影響を与えることも予想されるが、Fig. 4.5 に示したようにエトリンガイト生成量の変化は PC 添加セメントペーストの流動性に大きな影響を与えないことから、上述のようにセッコウ、特に半水セッコウの溶解度の温度変化にともなう硫酸イオン濃度の変化が、PC によるセメント粒子の分散効果に大きな影響を与えているものと推定される。

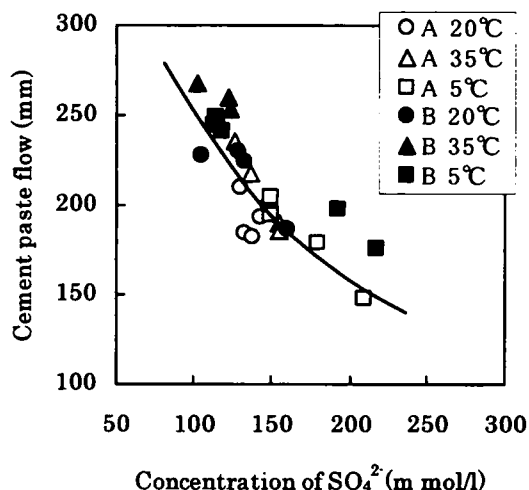


Fig. 4.37 Relationship between concentration of SO_4^{2-} and cement paste flow

4.6 ポリカルボン酸系高性能 AE 減水剤を添加したセメントペーストの流動性に与える混和材の影響

4.6.1 実験概要

ペーストあるいはモルタルの流動性に与える混和材の影響を検討した例は多く、水和性状や粉体の物理的性質に着目し、その機構を考察した報告がなされている^{11),24),25),26)}。しかし、混和材が流動性に与える影響について、セメント分散剤、特に PC による粒子の分散効果の変化に着目して検討した例は少なく^{11),12)}、その作用機構については不明な点が多い。本節では、混和材として高炉スラグ微粉末および石灰石微粉末を取り上げ、PC を添加したセメントペーストの流動性に与える混和材の影響を把握する。さらに、ペースト液相中の硫酸イオンの挙動に着目し、その機構について考察を加える。

a)使用材料

セメントは、4.3 節のセメント A を使用した。

高炉スラグ微粉末は、セッコウ無添加のものを使用した。化学成分を Table 4.4 に示す。ブレン比表面積は 6290cm²/g であった。

石灰石微粉末は、ブレン比表面積 5100cm²/g のものを使用した。粉末 X 線回折による同定の結果、カルサイトであった。

PC は、3.2 節と同一のものを使用した。

水は、イオン交換水を使用した。

Table 4.4 Chemical composition of slag(mass%)

SiO ₂	Al ₂ O ₃	Fe ₂ O ₃	CaO	Na ₂ O	K ₂ O	SO ₃
33.0	14.5	0.58	42.4	0.23	0.38	0.10

b)ペーストフロー

4.2 節と同様にペーストフローを測定し、流動性の評価指標とした。ペーストは、水粉体質量比を 0.28 とし、ホバート型ミキサにより 3 分間練り混ぜ作製した。PC 添加量は粉体質量の 1.6~2.5%とした。高炉スラグ微粉末および石灰石微粉末の混合率は、セメントの内割で 0、10、30 および 50%とした。試験温度は 20℃とした。

c)粉体の充填率

岡村らの方法²⁷⁾に準じて、タッピングにより各粉体の充填率を求めた。タッピングは 60 回/分で 3 分間行ない、式(4. 1)に従い充填率を求めた。

$$\text{充填率(\%)} = \text{単位容積質量} / \text{密度} \times 100 \quad (4. 1)$$

d)加熱減量

b)で調整したペーストを、4.2.1 項 d)と同一の方法により乾燥し、700℃、30 分間加熱して加熱減量を求めた。

e)PC 吸着量

3.2 節と同一の方法により吸着量を求め、粉体の単位面積当たりの PC 吸着量を算出した。

①硫酸イオン濃度

3.3 節と同一の方法により測定した。

4.6.2 ベーストの流動性に与える混和材の影響

混和材の混合率とペーストフローの関係を Fig. 4.38 に示す。PC の添加量は、粉体質量の 1.6% で一定とした。混合率 50% までの範囲においては、いずれの混和材についても混合率の増加にともないペーストフローが増加している。高流動コンクリート等で報告されている結果と同様に^{9),10)}、PC を添加したセメントペーストにおいても混和材による流動性の向上効果が確認された。

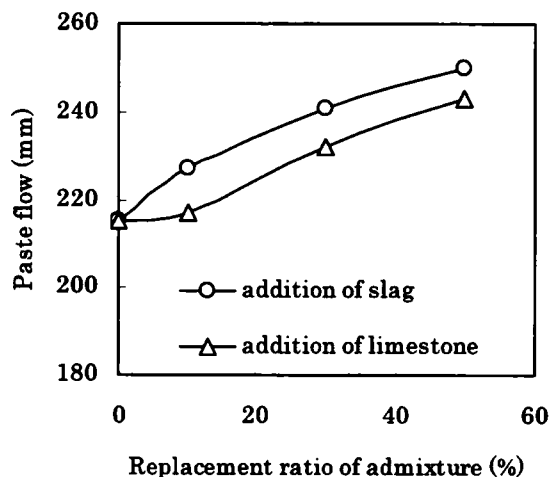


Fig. 4.38 Relationship between replacement ratio of admixture and paste flow

4.6.3 混和材による流動性の向上効果の機構

a) 粉体の充填率とペーストの流動性の関係

セメントペーストやモルタルの流動性は、使用される粉体材料の物理的性質の影響を受けることが知られており、特に粉体の充填率が重要であると考えられている^{26),27)}。本項では、粉体の充填率から混和材による流動性の向上効果について考察する。

混和材の混合率と粉体の充填率の関係を Fig. 4.39 に示す。石灰石微粉末を混合した場合、

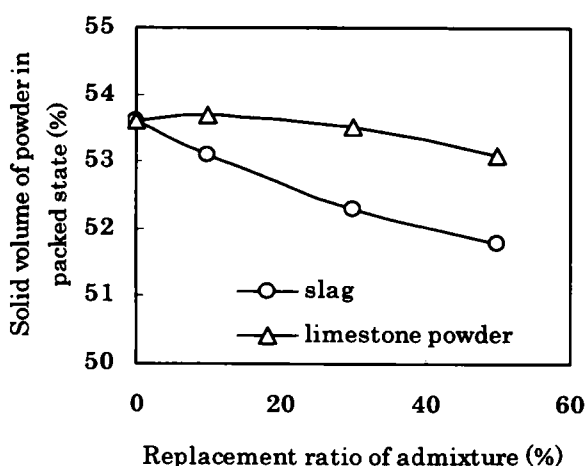


Fig. 4.39 Relationship between replacement ratio of admixture and solid volume of powder in packed state

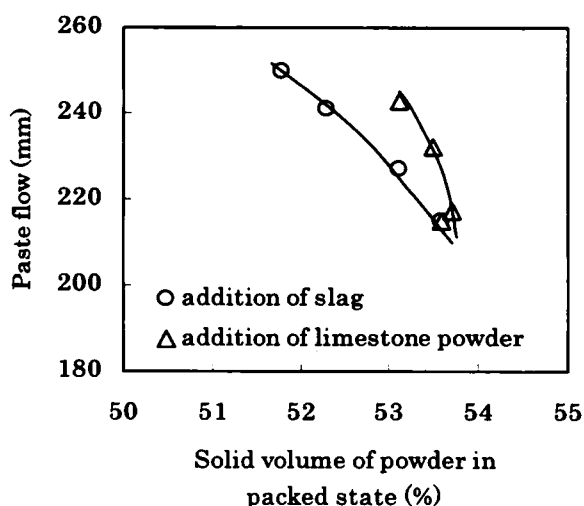


Fig. 4.40 Relationship between solid volume of powder in packed state and paste flow

混合率 10%でわずかに充填率が増加するが、その後は混合率の増加にともない充填率は減少している。高炉スラグ微粉末を混合した場合は、混合率の増加にともない充填率は減少する傾向を示している。粉体の充填率とペーストフローの関係を Fig. 4.40 に示す。いずれの混和材についても、充填率の減少にともないフロー値が増加する傾向にある。粉体の充填率が高まると、余剰水の増加によりペーストやモルタルの流動性が向上すると考えられているが^{26),27)}、Fig. 4.40 の結果はこれとは異なる傾向を示している。本研究においては、粉体の充填率の変化は、Fig. 4.39 に示した混和材による流動性の向上効果の主要因とは考え難い。

b)初期水和性状とペーストの流動性の関係

いずれの混和材も、セメントに比べて初期の水和反応性が低いため、系全体の初期水和性状の変化と流動性との関連について検討する必要がある。ここでは、700℃までの加熱減量で初期の水和性状を評価する。この値は、水和にともなう結合水量あるいは反応量の目安になると考えられる²⁸⁾。

混和材の混合率と加熱減量の関係を Fig. 4.41 に示す。いずれの混和材についても、混合率の増加にともない加熱減量が減少しており、石灰石微粉末の方が若干減少量が大きい傾向にある。混和材の使用によりペースト全体としての結合水量が減少しているものと考えられる。加熱減量とペーストフローの関係を Fig. 4.42 に示す。加熱減量の減少にともないフロー値は増加する傾向にある。したがって、混和材の使用による初期水和性状の変化、すなわちペースト中の自由水量の増加や初期水和生成物の減少等が流動性の向上に寄与しているものと考えられる²⁴⁾。ただし、混合率が0%から10%に増加すると加熱減量が約0.4%減少しているが、混合率が10%から50%に増加しても0.2%程度の減少にとどまっていることから、初期水和性状の希釈効果、すなわち自由水量の増加や初期水和生成物の減少等、だけでは混和材による流動性の向上効果を説明することは困難であると考えられる。

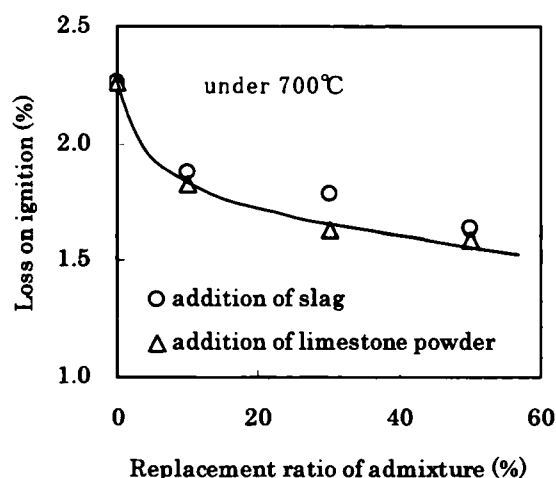


Fig. 4.41 Relationship between replacement ratio of admixture and loss on ignition

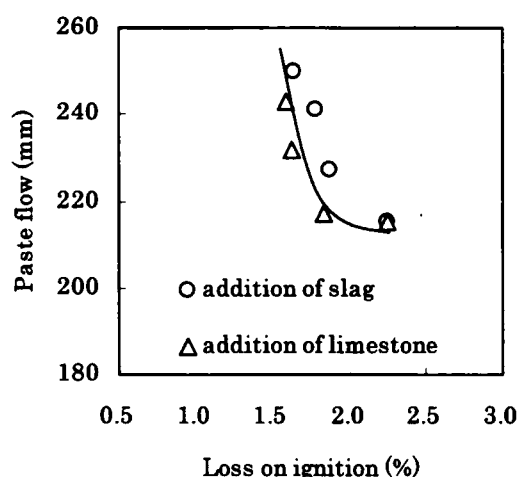


Fig. 4.42 Relationship between loss on ignition and paste flow

c) PC 吸着量とペーストの流動性の関係

混和材の混合率によって系全体のブレン比表面積が異なるため、単位面積当たりの PC 吸着量を求め、流動性との関係を検討する。混和材の混合率と PC 吸着量の関係を Fig. 4.43 に示す。いずれの混和材についても、混合率の増加にともない PC 吸着量は減少する傾向にある。PC 吸着量とペーストフローの関係を Fig. 4.44 に示す。いずれの混和材についても、PC 吸着量の減少にともないペーストフローが増加する傾向を示した。粉体の種類に関わらず PC 吸着量の増加によりペーストの流動性が向上することが報告されているが^{12),29),30)}、Fig. 4.44 の結果はこれらの報告とは異なった傾向を示しており、岡村が報告した傾向と類似している¹¹⁾。これより、PC 吸着量の変化が Fig. 4.38 に示した混和材による流動性の向上効果に与える影響は小さいものと考えられる。

d) 硫酸イオン濃度とペーストの流動性の関係

前節までに、PC を添加した石灰石微粉末ペーストならびにセメントペーストの流動性が、ペースト液相中の硫酸イオン濃度の増加にともない低下することを示し、その機構を硫酸イオンによる PC 吸着層厚の減少に基く立体障害効果の低下から説明した。Fig. 4.44 に示したように、混和材による流動性の向上効果を PC 吸着量の変化だけから説明することは困難と考えられたことから、硫酸イオン濃度の変化にともなう立体障害効果の変化を考慮する必要があるものと推定した。

混和材の混合率とペースト液相中の硫酸イオン濃度の関係を Fig. 4.45 に示す。混和材の種類に関わらず、混合率の増加にともない硫酸イオン濃度が減少する傾向にある。水和反応性の低い混和材の使用により、ペースト液相中の硫酸イオン濃度が相対的に減少したものと考えられる。硫酸イオン濃度とペーストフローの関係を Fig. 4.46 に示す。いずれの混和材についても、硫酸イオン濃度の減少にともないフロー値が増加している。これは、第 3 章における PC

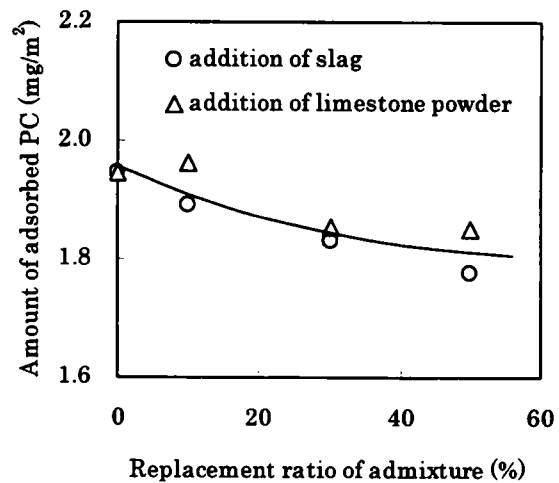


Fig. 4.43 Relationship between replacement ratio of admixture and amount of adsorbed PC

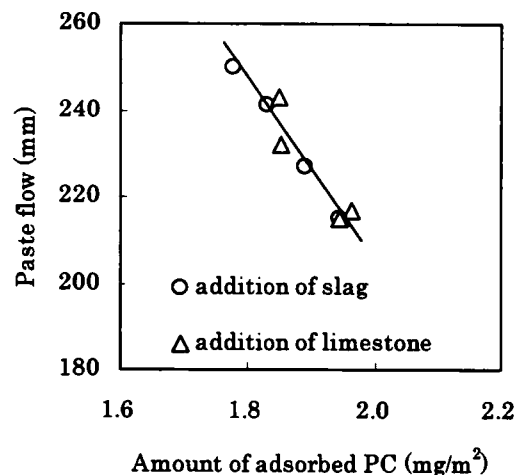


Fig. 4.44 Relationship between amount of adsorbed PC and paste flow

を添加した石灰石微粉末ペーストの結果あるいは前節までに得られたセメントペーストの結果と同様の傾向である。混和材の使用によりペースト液相中の硫酸イオン濃度が減少することにより PC 吸着層厚が増加し、立体障害効果による粒子の分散効果が高まりペーストの流動性が向上するものと考えられる。Fig. 4.44 において、混和材の使用により PC 吸着量が減少するにも関わらず流動性が向上する傾向が認められた。これは、ここで推定した PC 吸着層厚の増加による分散効果の向上が、PC 吸着量の減少による分散効果の低下を卓越しているためであると推定される。

混和材による流動性の向上効果の機構において、ペースト液相中の硫酸イオン濃度の減少に起因する PC の立体障害効果の向上が重要な要因の一つになっているものと考えられる。

4.6.4 PC 添加量が異なる場合の混和材の影響

4.4 節において、PC を添加したセメントペーストの流動性に与える硫酸イオンの影響ならびにその機構について考察する場合、PC 添加量の領域を広げて検討する必要があることを示した。ここでは、高流動コンクリートで使用される PC 添加量の領域を想定し、それぞれの添加量においてペーストフロー、PC 吸着量および硫酸イオン濃度を測定し、混和材による流動性の向上効果とその機構について詳細に検討する。

なお、4.6.3 項において、高炉スラグ微粉末、石灰石微粉末のいずれを使用した場合も、PC 吸着量と流動性の関係および硫酸イオン濃度と流動性の関係がほぼ同様の傾向を示したことから、本項での検討は、高炉スラグ微粉末を対象とした。高炉スラグ微粉末の混合率は 0、30 および 50% とし、PC 添加量は、粉体質量の 1.6、2.0 および 2.5% とした。

a) 混和材によるペーストの流動性の向上効果

高炉スラグ微粉末の混合率とペーストフローの関係を、PC 添加量ごとに Fig. 4.47 に示す。いずれの PC 添加量においても、高炉スラグ微粉末混合率の増加にともないフロー値が増加し

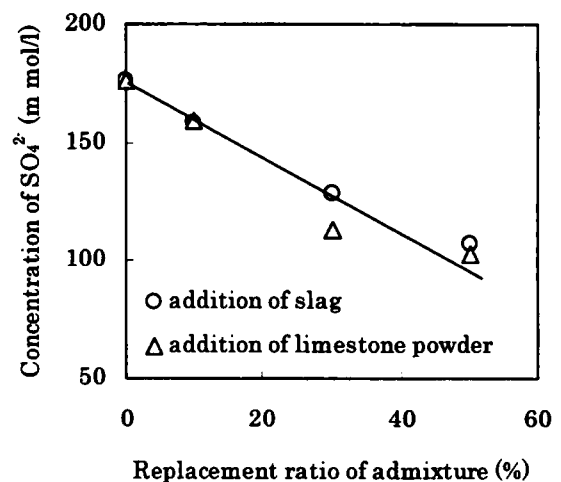


Fig. 4.45 Relationship between replacement ratio of admixture and concentration of sulfate ion

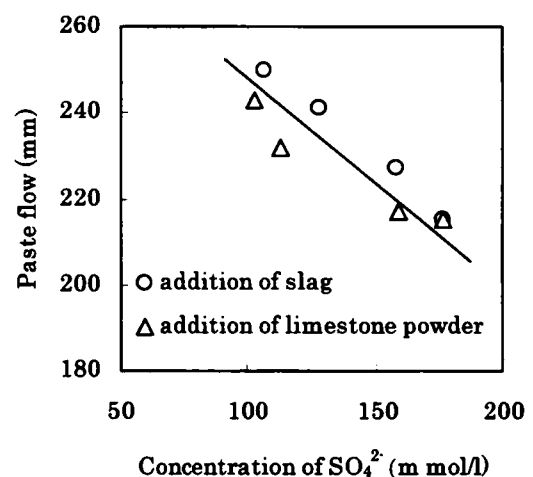


Fig. 4.46 Relationship between concentration of sulfate ion and paste flow

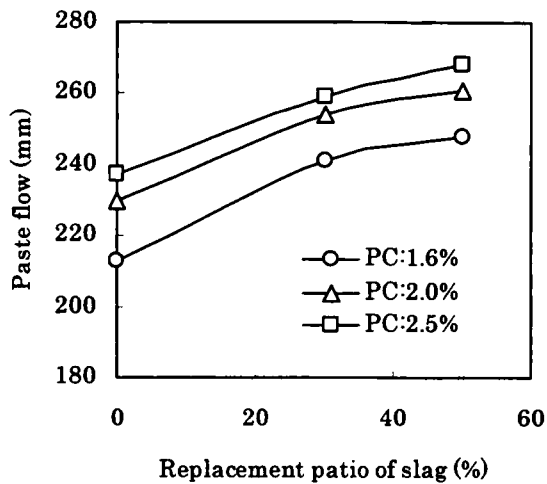


Fig. 4.47 Relationship between replacement ratio of slag and paste flow

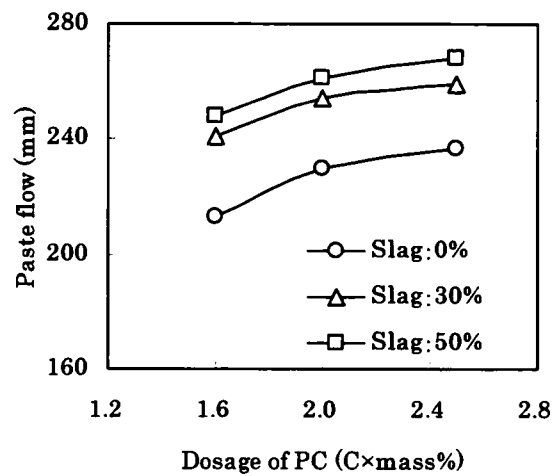


Fig. 4.48 Relationship between dosage of PC and paste flow

ている。混合率の増加にともなうフロー値増加の傾向は、いずれの PC 添加量においても同様である。Fig. 4.38 に示した高炉スラグ微粉末による流動性の向上効果が、PC 添加量を増加しても保持されているものと考えられる。PC 添加量とペーストフローの関係を、高炉スラグ微粉末の混合率ごとに Fig. 4.48 に示す。いずれの高炉スラグ微粉末混合率の場合も、PC 添加量の増加にともなうフロー値が増加している。高炉スラグ微粉末を使用した場合も、PC 添加量の増加にともなうペーストの流動性が向上するものと考えられる。Fig. 4.48 の結果を詳細にみると、いずれの高炉スラグ微粉末混合率の場合も、PC 添加量が 2.0% を超えると PC の添加によるフロー値増加の割合が小さくなり、PC 添加量を 2.5% まで増加すると、高炉スラグ微粉末の混合率ごとに異なるフロー値に収束する傾向にあることがわかる。これは、PC 添加量を増加することにより得られる最大のフロー値が、高炉スラグ微粉末の混合率により異なる可能性を示唆するものと考えられる。

b) PC 吸着量とペーストの流動性の関係

PC 添加量と PC 吸着量の関係を、高炉スラグ微粉末の混合率ごとに Fig. 4.49 に示す。いずれの高炉スラグ微粉末混合率においても、PC 添加量の増加にともなう PC 吸着量は増加する傾向にあり、PC 添加量 2.5% における PC 吸着量は、いずれの場合もほぼ同等となった。Fig. 4.48 において PC 添加量を増加すると高炉スラグ微粉末の混合率ごとに異なるフロー値に収束することを示したが、PC 吸着量はこれとは異

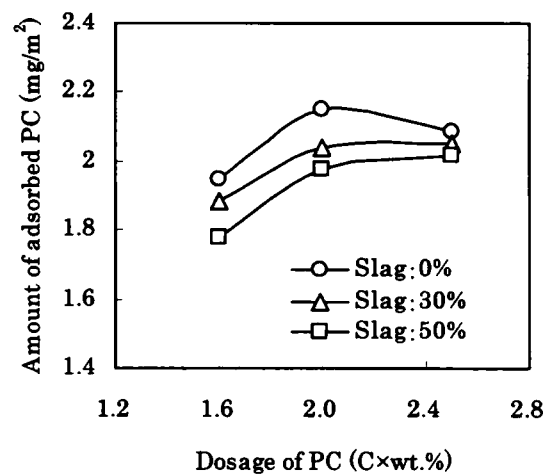


Fig. 4.49 Relationship between dosage of PC and amount of adsorbed PC

なる傾向を示しており、PC 添加量の増加により、いずれの高炉スラグ微粉末混合率の場合もほぼ同等の PC 吸着量まで増加した。PC 吸着量とペーストフローの関係を Fig. 4.50 に示す。いずれの高炉スラグ微粉末混合率においても、PC 吸着量の増加にともないフロー値が増加する傾向にある。PC 添加量一定の条件で整理した Fig. 4.44 においては、PC 吸着量と流動性との間に負の相関が認められたが、PC 添加量の領域を広げて検討すると、Fig. 4.50 に示すように、混和材を使用した系においても PC 吸着量の増加にともない流動性が向上することがわかる。ただし、同一 PC 吸着量におけるフロー値は混合率が高いほど大きくなる傾向を示している。4.6.3 項において、混和材の使用による粉体特性の変化が流動性に与える影響は小さいと考えられたことから、Fig. 4.50 の結果は、混和材を使用した場合、外的要因により PC による粒子の分散効果そのものが変化している可能性を示唆している。すなわち、4.6.3 項と同様に、硫酸イオン濃度の変化にともなう PC の立体障害効果の変化が重要な要因になっているものと考えられる。

c) 硫酸イオン濃度とペーストの流動性の関係

高炉スラグ微粉末の混合率と硫酸イオン濃度の関係を Fig. 4.51 に示す。いずれの PC 添加量の場合も、混合率の増加にともない硫酸イオン濃度が減少している。これは、Fig. 4.44 と同様の結果であり、いずれの PC 添加量の場合も高炉スラグ微粉末による硫酸イオン濃度の希釈効果が認められる。この時、いずれの PC 添加量の場合も、硫酸イオン濃度はほぼ同等である。PC 添加量は、混和材による硫酸イオン濃度の希釈効果に大きな影響を与えないものと考えられる。硫酸イオン濃度とペーストフローの関係を Fig. 4.52 に示す。いずれの PC 添加量の場合も、硫酸イオン濃度の減少にともないフロー値が増加する傾向にある。これは、Fig. 4.46 と同様の傾向である。PC 添加量の多少に関わらず、高炉スラグ微粉末の使用によりペースト液相中

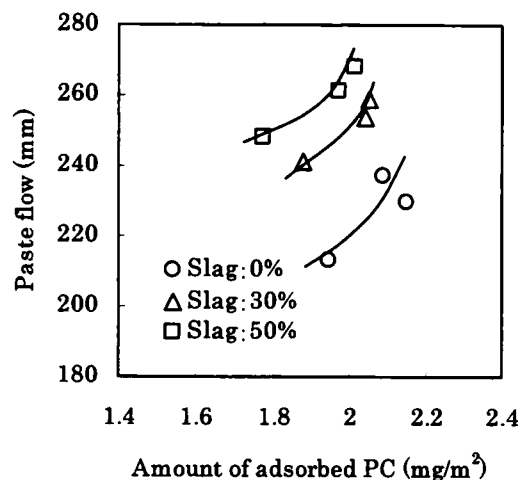


Fig. 4.50 Relationship between amount of adsorbed PC and paste flow

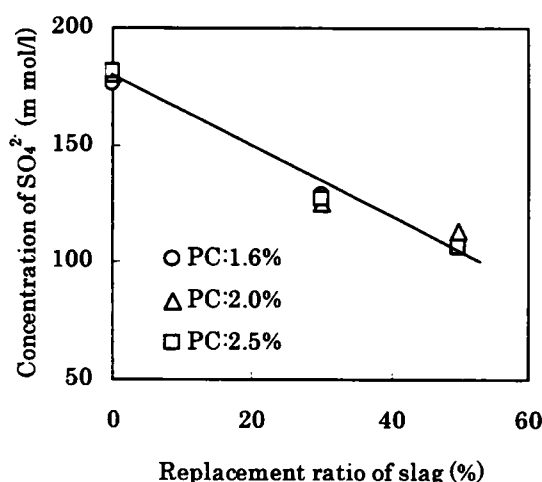


Fig. 4.51 Relationship between replacement ratio of slag and concentration of sulfate ion

の硫酸イオン濃度が減少し、PC の立体障害効果が高まりペーストの流動性が向上するものと考えられる。

Fig. 4.52 に示した硫酸イオン濃度の減少にともなうフロー値増加の傾向は、PC 添加量が変わっても同様であった。これは、Fig. 4.48 に示した、PC 添加量を増加すると高炉スラグ微粉末の混合率ごとに異なるフロー値に収束する、という現象に関連している。すなわち、第 3 章で示したように、PC が粒子表面に形成する吸着層の厚さはペースト液相中の硫酸イオン濃度に支配されるため、各混合率における硫酸イオン濃度により PC 吸着層厚が決まり、PC 添加量を増加しても一定レベル以上の流動性を得ることは出来ないものと推定される。

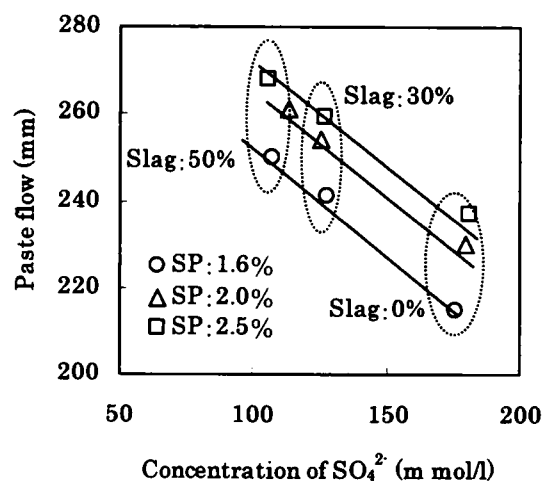


Fig. 4.52 Relationship between concentration of sulfate ion and paste flow

4.7 高炉スラグ微粉末中のセッコウがポリカルボン酸系高性能 AE 減水剤を添加したセメントペーストの流動性に与える影響

4.7.1 実験概要

高炉スラグ微粉末には、初期強度の増進、水和熱の低減等を目的としてセッコウが添加されることが多い³¹⁾。4.6 節で示したように、混合材を使用した場合もセメントペーストの流動性はペースト液相中の硫酸イオンの影響を強く受けることから、高炉スラグ微粉末に添加されているセッコウも、ペーストの流動性に影響を与える可能性があると考えられる。本節では、高炉スラグ微粉末中のセッコウが PC を添加したセメントペーストの流動性に与える影響を把握するとともに、PC との相互作用に着目しその機構について考察を加える。

a) 使用材料

セメントは、普通ポルトランドセメントを使用した。セメントの化学成分を Table 4.5 に示す。なお、ブレン比表面積は 3320cm²/g、半水/二水セッコウ比は 0.84 であった。半水/二水セッコウ比は、4.3 節と同一の方法により測定を行い算出した。

高炉スラグ微粉末は、セッコウ無添加のものと、3 種類のセッコウを SO₃ 量が 2.0% となるよう添加したものの計 4 種類を使用した。

セッコウ無添加の高炉スラグ微粉末の化学成分を Table 4.6 に示す。SO₃ 量は、セッコウを添加した高炉スラグ微粉末の品質実績に基づき設定した³²⁾。セッコウを添加した高炉スラグ微粉末の密度を Table 4.7 に示す。セッコウ無添加のブレン比表面積は、6290 cm²/g であった。

セッコウは以下の通り調整した。二水セッコウは、試薬をブレン比表面積：6010cm²/g に粉砕した。半水セッコウは、試薬の二水セッコウを 120℃で 12 時間加熱処理を行い、ブレン比表面積：6100cm²/g に粉砕した。無水セッコウは、試薬の二水セッコウを 800℃で 2 時間加熱処理を行い、ブレン比表面積：5980cm²/g に粉砕した。それぞれのセッコウを、SO₃ 量が 2.0% となるよう高炉スラグ微粉末に予め添加し、実験に使用した。

PC は、3.2 節と同一のものを使用した。

水は、イオン交換水を使用した。

b) セメントペーストフロー

Table 4.7 に示す 4 種類の高炉スラグ微粉末を使用したペーストのフロー値を測定した。水

Table 4.5 Chemical composition of cement(mass%)

SiO ₂	Al ₂ O ₃	Fe ₂ O ₃	CaO	Na ₂ O	K ₂ O	SO ₃
22.1	5.3	2.7	65.0	0.22	0.32	1.9

Table 4.6 Chemical composition of slag (mass%)

SiO ₂	Al ₂ O ₃	Fe ₂ O ₃	CaO	Na ₂ O	K ₂ O	SO ₃
32.5	14.1	0.40	43.7	0.22	0.56	0.20

Table 4.7 Density of slag

Symbol	Type of calcium sulfate	Density cm ³ /g
P	—	2.91
G	gypsum	2.89
H	hemihydrate	2.90
A	anhydrate	2.91

粉体質量比を 0.28、セメントと高炉スラグ微粉末の混合比を 50 : 50、PC 添加量を粉体質量の 1.3%とし、ホバート型ミキサにより 3 分間練り混ぜペーストを作製した。ペーストフローの測定は 4.2 節と同一の方法とし、練り上がり直後から 60 分までの経時変化を測定した。試験温度は 20℃とした。

c)PC 吸着量

3.2 節と同一の方法により、単位質量当たりの吸着量を算出した。

d)加熱減量

4.2 節と同一の方法により乾燥し、700℃、30 分間加熱して加熱減量を求めた。

e)エトリンガイト生成量

4.2 節と同一の方法により定量を行った¹³⁾。

f)硫酸イオン濃度

3.3 節と同一の方法により測定した。

4.7.2 流動性に与えるセッコウの影響

ペーストフローの経時変化を Fig. 4.53 に示す。セッコウ無添加の高炉スラグ微粉末を使用した場合、練り上がりから 15 分にかけてわずかにフローが増加するが、その後は 60 分まで変化は認められない。二水セッコウ添加の場合、練り上がりから 5 分にかけてわずかにフローが増加するが、その後は 60 分までほとんど変化は認められない。また、15 分以降のフローは、セッコウ無添加に比べてやや小さくなる傾向を示している。無水セッコウ添加の場合、練り上がりから 60 分まで二水セッコウとほぼ同様の傾向を示している。半水セッコウ添加の場合は、他の場合とは異なり、特徴的な挙動を示している。練り上がり直後のフローは、他の場合に比べて大きく低下している。その後、5 分にかけて急激にフローが増加し、15 分以降はほとんど変化していない。なお、15 分以降のフローは、二水あるいは無水セッコウを添加した場合に比べてやや小さくなっている。

以上のように、高炉スラグ微粉末に添加されたセッコウは、ペーストの流動性に影響を与えることがわかった。特に半水セッコウが流動性に与える影響は大きく、練り上がり直後の流動性を著しく低下させるとともに、経時変化も大きくなる傾向を示した。

4.7.3 セッコウが流動性に与える機構

4.2 節および 4.3 節で、セメント中の半水セッコウが PC を添加したセメントペーストの流動

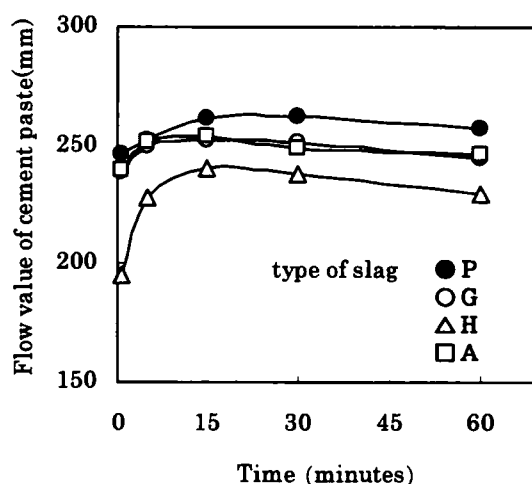


Fig. 4.53 Influence of type of calcium sulfate on flow value of paste with slag

性に大きな影響を与えることを示した。Fig. 4.53 の結果はセメントペーストにおける結果と類似しており、高炉スラグ微粉末を混合した系においても、同様の機構により流動性が変化するものと推定される。ここでは、PC 吸着量、加熱減量、エトリンガイト生成量および硫酸イオン濃度の経時変化を測定し、セッコウが流動性に影響を与える機構を考察する。

a) PC 吸着量の影響

PC 吸着量の経時変化を Fig. 4.54 に示す。二水セッコウ添加の場合、セッコウ無添加あるいは他のセッコウを添加した場合に比べて、PC 吸着量が多い傾向を示している。それ以外の場合は、ほぼ同等の PC 吸着量となっている。いずれの場合も、時間の経過にともない PC 吸着量は若干増加しているが、大きな変化は認められない。半水セッコウを添加した場合、練り上がりから 5 分にかけて流動性が大きく変化した。PC 吸着量の変化は認められず、流動性の経時変化に対応していない。

各時点における PC 吸着量とペーストフローの関係性をまとめて Fig. 4.55 に示す。両者の間に明確な相関関係は認められない。したがって、PC 吸着量から高炉スラグ微粉末中のセッコウがペーストの流動性に与える影響を説明することはできないものと考えられる。

b) 水和性状の影響

700°Cまでの加熱減量の経時変化を Fig. 4.56 に示す。この値は、水和にともなう反応量の目安になると考えられる²⁸⁾。いずれのセッコウを添加した場合も、加熱減量の経時変化は小さいことがわかる。二水セッコウ添加以外については、時間の経過にともない加熱減量は若干増加しているが、セッコウの種類の違いが水和性状の経時変化に与える影響は少ないものと推定される。ペーストフローと加熱減量との関係を Fig. 4.57 に示す。加熱減量と流動性との間に明確な相関関係は認められない。加熱減量から高炉スラグ微粉末中のセッコウが流動性に与える影響を説明することは困難と考えられる。

セメントの初期水和生成物であるエトリンガイトは、セメントペーストの流動性を低下させ

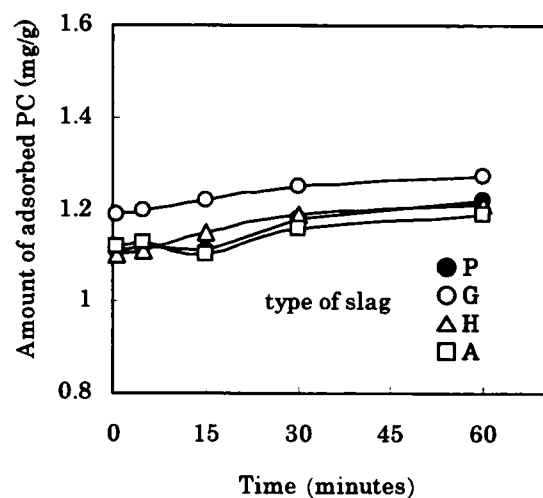


Fig. 4.54 Influence of type of calcium sulfate on amount of adsorbed PC

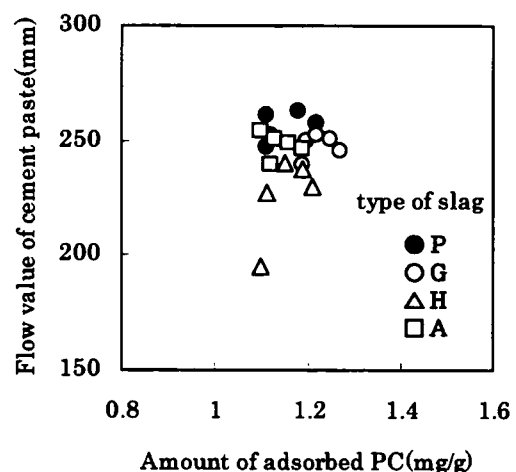


Fig. 4.55 Relationship between amount of adsorbed PC and flow value of paste

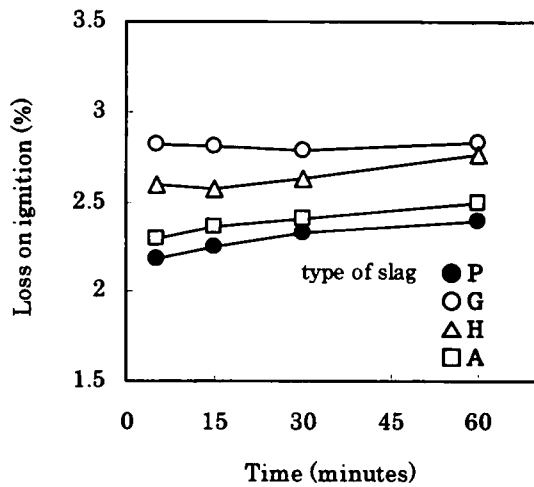


Fig. 4.56 Influence of type of calcium sulfate on loss on ignition of paste

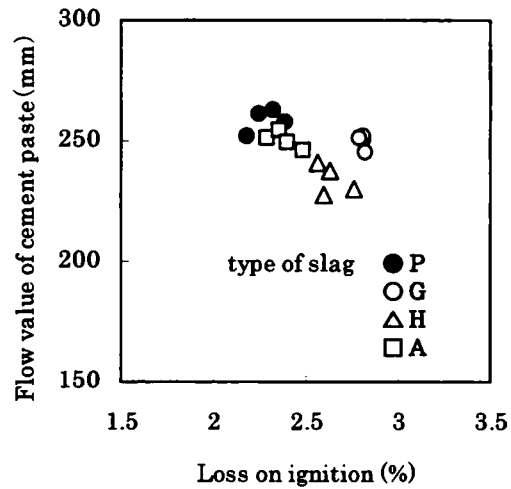


Fig. 4.57 Relationship between loss on ignition of paste and flow value of paste

ると考えられている²⁰⁾。セッコウの種類によりセメントペースト中のエトリンガイトの生成量が異なることから^{3),20)}、エトリンガイト生成量と流動性との相関が予想される。

エトリンガイト生成量の経時変化を Fig. 4.58 に示す。セッコウ無添加の場合、5 分における生成量はセッコウ添加の場合に比べて少ないが、時間の経過にともない生成量は増加し、60 分における生成量はセッコウ添加の場合とほぼ同等となっている。二水セッコウおよび半水セッコウを添加した場合、5 分における生成量はセッコウ無添加あるいは無水セッコウ添加の場合に比べて多いが、経時変化はほとんど認められない。無水セッコウ添加の場合は、5 分における生成量はセッコウ無添加の場合に比べて多いが、60 分における生成量は他の 3 配合に比べて少ない。なお、高炉スラグ微粉末もセッコウ存在下においてエトリンガイトを生成することが示されているが²⁸⁾、初期においては C_3A との反応が重要と考えられる。本研究で確認されたエトリンガイトは、主としてセメント中の間隙質との反応によるものと推定され、セッコウの種類によりその生成量が異なったものと考えられる。

流動性の経時変化が顕著であった半水セッコウ添加の場合、エトリンガイト生成量の経時変化は認められない。逆に、エトリンガイト生成量の経時変化が最も顕著であるセッコウ無添加

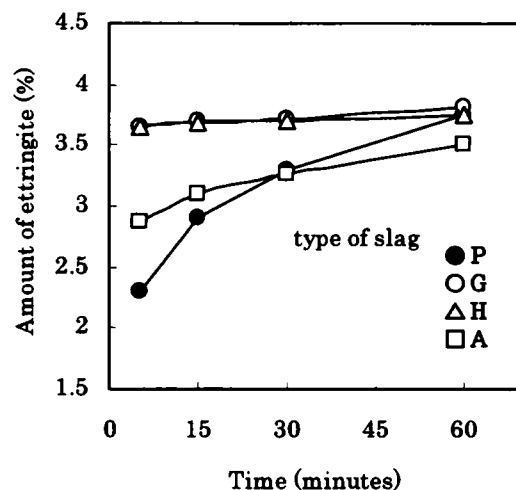


Fig. 4.58 Influence of type of calcium sulfate on amount of ettringite

の場合、流動性の経時変化は小さい。このように、エトリンガイト生成量の経時変化は流動性の経時変化に対応していない。エトリンガイト生成量とペーストフローの関係を Fig. 4.59 に示す。生成量と流動性との間に一定の傾向は認められない。エトリンガイト生成量から、高炉スラグ微粉末中のセッコウが流動性に与える影響を説明することは困難であると考えられる。高炉スラグ微粉末の混合によりエトリンガイト生成量がセメント単味の場合に比べて相対的に低下しているが、これは高炉スラグ微粉末の混合による希釈効果であると考えられる。

以上のように、本研究の範囲では、セッコウが流動性に与える影響を水和性状から説明することは困難であると考えられる。しかし、PC は C_3A の水和を促進することが示されており¹⁸⁾、流動性に与える水和性状の影響についてはより詳細な検討が必要である。

c) 硫酸イオンの影響

4.6 節で、高炉スラグ微粉末を混合した場合も、PC 添加セメントペーストの流動性はペースト液相中の硫酸イオンの影響を受け変化することを示した。高炉スラグ微粉末中のセッコウによる流動性の変化も、硫酸イオンの影響を受け生じるものと推定した。

硫酸イオン濃度の経時変化を Fig. 4.60 に示す。セッコウ無添加の場合、硫酸イオン濃度の経時変化はほとんど認められない。二水セッコウおよび無水セッコウ添加の場合、練り上がり直後の濃度はセッコウ無添加の場合と同等であるが、30 分にかけて、わずかではあるが、濃度が増加する傾向にある。30 分以降は濃度の変化はほとんど認められないが、セッコウ無添加の場合に比べてやや高い濃度を示している。半水セッコウ添加の場合は、特徴的な挙動を示している。練り上がり直後の硫酸イオン濃度が他の 3 配合に比べて著しく高く、その後 5 分にかけて急激に低下し、15 分以降は二水セッコウおよび無水セッコウ添加の場合とほぼ同様の傾向にある。溶解度の高い半水セッコウの添加により、練り上がり直後の硫酸イオン濃度が高まったも

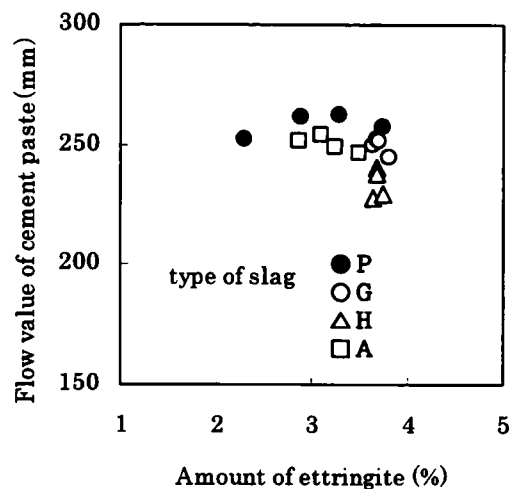


Fig. 4.59 Relationship between amount of ettringite and flow value of paste

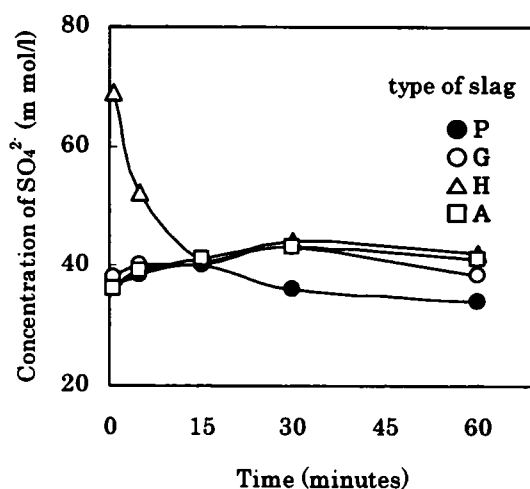


Fig. 4.60 Influence of type of calcium sulfate on concentration of sulfate ion

のと考えられる。さらに、半水セッコウから溶出した硫酸イオンは過飽和に達し二水セッコウとして析出するため、5 分にかけて急激に濃度が低下したものと考えられる³⁾。また、 C_3A との反応においてゲル状水和物へ硫酸イオンが吸収されるとの指摘もあり、これにより硫酸イオン濃度が急激に低下した可能性も考えられる³³⁾。

硫酸イオン濃度の経時変化を、Fig. 4.53 に示した流動性の経時変化と対比してみる。流動性の経時変化が小さいセッコウ無添加、二水セッコウおよび無水セッコウ添加の場合、硫酸イオン濃度の経時変化も小さい。一方、初期の流動性が低く、その後急激に増加する半水セッコウ添加の場合は、他の 3 配合に比べて練り上がり直後の硫酸イオン濃度が高く、その後急激に低下している。

すなわち、流動性が低い時点においては硫酸イオン濃度が高く、流動性が高い時点では硫酸イオン濃度が低くなっている。この傾向は、4.2 節あるいは 4.3 節で示したセメントペーストにおける結果と類似しており、硫酸イオン濃度と流動性との相関関係を示唆するものである。

硫酸イオン濃度とペーストフローの関係を Fig. 4.61 に示す。4.2 節あるいは 4.3 節に示したセメントペーストにおける結果と同様に、硫酸イオン濃度とペーストフローとの間に負の相関が認められることがわかる。高炉スラグ微粉末を混合したペーストにおいても、セッコウからペースト液相中に溶出する硫酸イオン濃度の増加にともない PC によるセメントおよび高炉スラグ微粉末粒子の分散効果が低下し、流動性が低下するものと推定される。硫酸イオン濃度の変化が大きい半水セッコウを添加した場合、Fig. 4.57 に示したように流動性の変化も大きくなる。

以上より、高炉スラグ微粉末に添加したセッコウがペーストの流動性に影響を与える機構において、セッコウから溶出する硫酸イオンによる PC の分散効果の変化が重要な要因となっているものと考えられる。

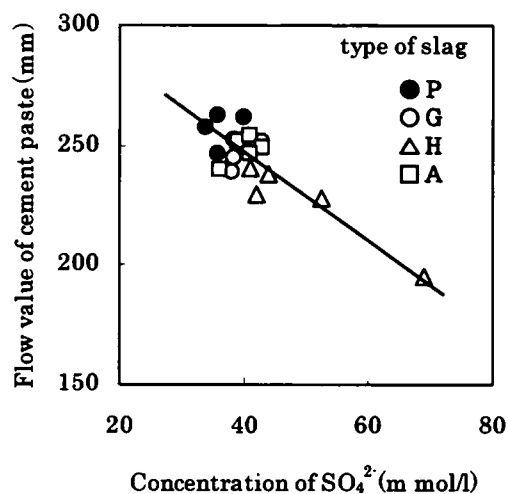


Fig. 4.61 Relationship between concentration of sulfate ion and flow value of paste

4.8 本章のまとめ

本章では、第3章の結果を踏まえ、セメント中のセッコウならびに硫酸アルカリがPCを添加したセメントペーストの流動性に与える影響を把握し、ペースト液相中の硫酸イオンの挙動からその機構について考察を加えた。

セメント中の半水セッコウ量が増加すると、初期の流動性が低下するとともに、その後の経時変化が増大する傾向を示した。また、セメント中の硫酸アルカリ量の増加にともない、流動性が低下することも示した。いずれの場合も、ペースト液相中の硫酸イオン濃度の増加にともない流動性が低下する傾向にあった。これらの現象のメカニズムを、PC吸着量と立体障害効果の両面から考察し、PC吸着量が飽和吸着量に達していない領域においては、硫酸イオンによるPC吸着量の低下と立体障害効果の低下との相乗効果により流動性が低下するが、ほぼ飽和吸着量に達している場合は、立体障害効果の低下の影響を強く受け流動性が低下するものと推定した。

PC添加セメントペーストの流動性に与える温度条件の影響についても検討した。温度条件の変化にともなう流動性の変化の傾向と、ペースト液相中の硫酸イオン濃度の変化の傾向はよく一致しており、硫酸イオン濃度の増加にともない流動性が低下する傾向にあった。温度条件による硫酸イオン濃度の変化は、セッコウ、特に半水セッコウから溶出する硫酸イオン量の変化に起因するものと考えられた。PC添加セメントペーストの流動性の温度依存性は、硫酸イオン濃度の変化にともなうPC吸着層厚の変化を主要因とする立体障害効果の変化によるものと推定された。

混和材を使用した場合についても、PC添加セメントペーストの流動性とペースト液相中の硫酸イオンとの関係を検討した。混和材を使用した場合、セメントペーストの流動性は、混和材混合率の増加にともない向上した。この時、ペースト液相中の硫酸イオン濃度は、混和材混合率の増加にともない減少する傾向を示した。混和材による流動性の向上効果は、結合水量や初期水和生成物の減少に加えて、ペースト液相中の硫酸イオン濃度の減少に起因するPCの立体障害効果の向上を重要な要因とするものと考えられた。高炉スラグ微粉末中のセッコウが流動性に与える影響についても検討し、セメント中のセッコウと同様の機構により流動性に影響を与えることを示した。

以上の結果は、PCを添加したセメントペーストの流動性は、温度条件や混和材使用の有無に関わらず、ペースト液相中の硫酸イオンに支配されることを示すものである。すなわち、PC添加セメントペーストの流動性の変化を低減するためには、ペースト液相中の硫酸イオン濃度の変化を低減する必要がある。そのためには、セメントと混合材を含めた粉体材料中の半水セッコウ量と硫酸アルカリ量の調整が重要である。

【参考文献】

- 1) 山口 修、中島 裕、高橋真理：各種の減水剤を添加したペースト及びモルタルの流動性、セメント・コンクリート論文集、No.49、pp.216-221(1995)
- 2) 大野 晃、山本貴憲：ポリカルボン酸系混和剤添加時の各種セメントペーストの流動特性、セメント・コンクリート論文集、No.51、pp.258-263(1997)
- 3) Uchikawa, S.Uchida, K.Ogawa and S.Sawaki, Influence of $\text{CaSO}_4 \cdot 2\text{H}_2\text{O}$, $\text{CaSO}_4 \cdot 1/2\text{H}_2\text{O}$ and CaSO_4 on the Initial Hydration of Clinker Having Different Burning Degree, Cement and Concrete Research, Vol.14, pp.645-656(1984)
- 4) 名和豊春、江口仁、大島秀明：セメントの初期水和と流動性に関する一考察、セメント技術年報、No.40、pp.55-58(1986)
- 5) 例えば 宇山征夫、櫛下町浩二、久保田芳弘、新開千弘、近松竜一：低熱ポルトランドセメントで高流動コンクリートを 20 万 m^3 、セメント・コンクリート、No.619、pp.10-17(1998)
- 6) 名和豊春、一坊寺英夫：高性能 AE 減水剤添加セメントペーストの流動性に及ぼす温度の影響、コンクリート工学年次論文報告集、Vol.20、No.2、pp.79-84(1998)
- 7) 無機マテリアル学会編：セメント・セッコウ・石灰ハンドブック、技報堂出版、pp.143-145(1995)
- 8) 例えば 土木学会：高流動コンクリート施工指針、pp.44-45(1998)
- 9) 例えば 日本コンクリート工学協会：石灰石微粉末の特性とコンクリートへの利用に関するシンポジウム委員会報告書・論文集、pp.75-78(1998)
- 10) 例えば 土木学会：高流動コンクリートに関する技術の現状と課題、pp.41-45(1996)
- 11) 岡村隆吉：流動性を重視したセメントの品質設計、東京工業大学学位論文、pp.77-84(1998)
- 12) 太田 晃、魚本健人：微粉末粒子に対するポリカルボン酸系分散剤の分散効果に関する検討、コンクリート工学論文集、Vol.10、No.2、pp.131-140(1999)
- 13) 二階堂泰之、伊藤 巧、坂井悦郎、大門正機：超速硬セメントの初期水和におけるエトリンサイト生成と微細組織、コンクリート工学年次論文報告集、Vol.17、No.1、pp.319-324(1995)
- 14) 名和豊春：分散剤を用いたモルタルの流動性に及ぼすセメントのキャラクターの影響、東京工業大学学位論文、pp.80-84(1992)
- 15) 内川 浩、沢木大介、羽原俊祐：フレッシュセメントペーストの流動性に及ぼす有機混和剤の種類と添加方法の影響、コンクリート工学論文集、Vol.5、No.2、pp.11-19(1993)
- 16) 太田 晃、魚本健人：ポリカルボン酸系分散剤の分散作用機構に関する検討、セメント・コンクリート論文集、No.52、pp.138-143(1998)
- 17) 山田一夫、羽原俊祐、松久真人：混和剤の吸着現象から解析したポリカルボン酸系混和剤を添加したセメントペーストの流動化機構、コンクリート工学年次論文報告集、Vol.20、No.2、pp.73-78(1998)
- 18) 姜 珍圭、李 琮揆、坂井悦郎、大門正機： C_3A -セッコウ系水和反応に及ぼす分散剤の

- 影響、第 53 回セメント技術大会講演要旨、pp.28-29(1999)
- 19) 平泉恵子、高橋俊之、吉田孝三郎：セメントと混和剤との相互作用に及ぼす硫酸アルカリの影響、第 52 回セメント技術大会講演要旨、pp.4-5(1998)
 - 20) 名和豊春、江口 仁：せっこう形態がセメントの流動性に及ぼす影響、セメント技術年報、No.41、pp.46-49(1987)
 - 21) 根岸久美、中島 裕、菅谷秀幸、後藤孝治：ポリカルボン酸系高性能 AE 減水剤添加時のペーストの流動性に対するセッコウと水溶性アルカリの影響、セメント・コンクリート論文集、No.52、pp.152-157(1998)
 - 22) 川上 晃、坂井悦郎、林田健太郎、本多 進、伊藤昭則、大門正機：高分子分散剤を添加した $\text{CaCO}_3\text{-H}_2\text{O}$ サスペンションの流動性に及ぼす無機電解質の影響、日本セラミックス協会学術論文誌、Vol.108、No.1、pp.74-79(2000)
 - 23) H.Uchikawa, S.Hanehara and D.Sawaki, The Role of Repulsive Force in the Dispersion of Cement Particles in Fresh Paste Prepared with Organic Admixture, Cement and Concrete Research, Vol.21, No.1 pp.37-50(1997)
 - 24) 内川 浩：混合セメントの水和および構造形成に及ぼす混合材の効果《その 3》、セメント・コンクリート、No.486、pp.35-47(1987)
 - 25) 星野清一、大場陽子、坂井悦郎、大門正機：石灰石微粉末添加によるセメントペーストのレオロジー特性変化の解析、セメント・コンクリート論文集、No.49、pp.414-419(1995)
 - 26) 藤原浩巳、長瀧重義、大即信明、遠藤秀紀：粉体の粒度特性が及ぼすモルタルの降伏値および塑性粘度への影響、土木学会論文集、No.532/V-30、pp.151-158(1996)
 - 27) 岡村隆吉、武広 実、宇智田俊一郎、内川 浩、大門正機：フレッシュセメントペーストおよびモルタルの流動性におよぼすセメントの充填性と初期水和の影響、無機マテリアル、Vol.6、No.1、pp.22-32(1999)
 - 28) 大門正機、宋 宗澤、西田明生、山口 修、金 昌殷：高炉水砕スラグー硫酸カルシウム系水和反応の液相分析による検討、Gypsum & Lime、No.178、pp.24-29 (1982)
 - 29) 和瀬田芳正、坂井悦郎、本多 進、伊藤明則、大門正機：溶融シリカへの櫛形高分子の吸着と粒子間ポテンシャルの計算、日本セラミックス協会学術論文誌、Vol.105、No.11、pp.1007-1011(1997)
 - 30) 山田一夫、羽原俊祐、松久真人：作用機構から考えた高性能 AE 減水剤の分散能力を表す二つの作用パラメーター限界添加量と分散効率一、コンクリート工学論文集、Vol.10、No.3、pp.61-68(1999)
 - 31) 日本建築学会：高炉スラグ微粉末を使用するコンクリートの調合設計・施工指針（案）・同解説、pp.89-90(1996)
 - 32) JIS A 6206「コンクリート用高炉スラグ微粉末」、pp.11(1997)
 - 33) 李 琮揆、大場陽子、坂井悦郎、大門正機： $3\text{CaO}\cdot\text{Al}_2\text{O}_3\text{-CaSO}_4\cdot 2\text{H}_2\text{O-CaCO}_3$ 系の水和反応におよぼす二水セッコウの影響、無機マテリアル、Vol.5、pp.194-199(1998)

第5章 粉体系高流動コンクリートの流動性制御のための材料設計

5.1 本章の目的

第4章において、ポリカルボン酸系高性能 AE 減水剤（以下 PC）を添加したセメントペーストの流動性を支配する要因として、ペースト液相中の硫酸イオンが重要であることを示した。さらに、セメント中のセッコウの種類と硫酸アルカリ量を調整し、硫酸イオン濃度の変化を低減することにより、セメントペーストの流動性の変化を低減できることを示した。粉体系高流動コンクリートは 1m^3 あたり $0.30\sim 0.35\text{m}^3$ 程度のペーストを有していることから¹⁾、ペーストの流動性の影響を強く受けるものと考えられる。すなわち、セメント中のセッコウの種類と硫酸アルカリ量の調整により、PC を使用した粉体系高流動コンクリートの流動性を制御できる可能性があると考えられる。

粉体系高流動コンクリートには、流動性、分離抵抗性の向上等を目的として高炉スラグ微粉末、石灰石微粉末、フライアッシュ等の混和材が使用されることが多い^{1),2),3)}。第4章では、混和材を使用した場合も、ペースト液相中の硫酸イオンが PC を使用したペーストの流動性を支配する重要な要因の一つであることを示した。このことから、混和材を使用した場合も、粉体系高流動コンクリートの流動性の変化を低減するためには、ペースト液相中の硫酸イオン濃度の制御が重要になるものと考えられる。混和材はセメントに比べて初期の水和反応性が低く、接水後の硫酸イオンの溶出量も少ないと考えられることから、ベースとなるセメントから溶出する硫酸イオンの制御が重要になると推定される。さらに、高炉スラグ微粉末中のセッコウについても、同様の観点から検討が必要である。

本章では、セメントペーストでの検討結果を踏まえ、普通ポルトランドセメント中のセッコウおよび硫酸アルカリ、高炉スラグ微粉末中のセッコウが粉体系高流動コンクリートの流動性に与える影響を把握し、流動性の変化を低減するための粉体材料の設計あるいは選定の条件を提案する。まず、混和材を使用しない配合で、セメント中のセッコウおよび硫酸アルカリの調整による流動性の制御を行う。次に、混和材として高炉スラグ微粉末あるいは石灰石微粉末を使用した配合において、セメントでの検討をもとに、流動性を制御するための条件を検討する。さらに、高炉スラグ微粉末中のセッコウについても、流動性を制御するための条件を検討する。

5.2 普通ポルトランドセメントの材料設計

5.2.1 実験概要

普通ポルトランドセメント中のセッコウおよび硫酸アルカリが粉体系高流動コンクリートの流動性に与える影響を把握し、流動性の変化を低減するための条件を提案する。第4章の結果から、セメント中のセッコウの種類が異なると温度条件ごとに流動性の経時変化の傾向が異なることが予想されるため、セッコウの影響は 10、20 および 30°C の温度条件ごとに検討する。

a) 使用材料

セッコウの影響の検討は、4.3 節と同じ半水/二水セッコウ比の異なる 2 種類の普通ポルトランドセメント、セメント A とセメント B を使用した。各セメントの半水/二水セッコウ比と化学成分は、Table 4.3 に示した。

硫酸アルカリの影響の検討は、製造ロットの異なる 31 種の普通ポルトランドセメントを使用した。使用したセメントのブレン比表面積と化学成分は Table 5.1 の範囲にあった。

PC は、3.2 節と同一のものを使用した。

細骨材は、海砂（表乾密度：2.58g/cm³、粗粒率：2.67、実積率：64.0%）を使用した。粗骨材は、硬質砂岩碎石（最大寸法：20mm、表乾密度：2.72g/cm³、粗粒率：6.82、実積率：59.9%）を使用した。

水は、上水道水を使用した。

Table 5.1 Properties of Cement

Specific Surface Area by Blaine (cm ² /g)	Chemical Composition (wt.%)							
	SiO ₂	Al ₂ O ₃	Fe ₂ O ₃	CaO	SO ₃	Na ₂ O	K ₂ O	Na ₂ O _{eq} *
3070~3440	20.5~22.3	4.7~5.8	2.4~3.0	62.5~65.4	1.8~2.3	0.12~0.38	0.29~0.51	0.32~0.65

*) Na₂O_{eq} = Na₂O + 0.658 K₂O

b) コンクリートの配合および練り混ぜ方法

コンクリートの配合を Table 5.2 に示す。セッコウの影響、硫酸アルカリの影響いずれの検討の場合も、同一配合とした。セッコウの影響を検討する場合、PC 添加量は、練り上がりから 15 分経過した時点のスランプフローが 65±5cm となるように調整した。この時の PC 添加量は、セメント A、セメント B いずれもセメント質量の 1.5% であった。温度条件は 10、20 および 30°C

Table 5.2 Mix proportion of concrete

Slump flow (cm)	Air content (%)	W/B (%)	s/a (%)	Unit content (kg/m ³)				
				W	C	S	G	PC
65±5	3.0±1.0	33	50.0	165	500	833	880	7.50

Note B: binder, PC: Polycarboxylate-based Superplasticizers

とし、PC 添加量は全て 20℃の場合と同一とした。硫酸アルカリの影響を検討する場合、PC 添加量は、セメント質量の 1.5%で一定とした。スランブフローは、練り上がりから 15 分経過した時点で測定した。温度条件は 20℃とした。

コンクリートの練り混ぜは、100ℓ バン型強制練りミキサで行なった。セメント、細骨材および粗骨材を投入し 30 秒空練りを行なった後、水と PC を投入し 120 秒練り混ぜ排出した。

c)スランブフロー

スランブフローは、高流動コンクリート施工指針の「土木学会基準（案）スランブフロー試験方法」により測定した⁴⁾。空気量は、高流動コンクリート施工指針の「土木学会基準（案）フレッシュコンクリートの空気量の圧力による試験方法」によった⁴⁾。

セッコウの影響を検討する場合、練り上がり直後から 60 分までの経時変化を測定した。硫酸アルカリの影響を検討する場合、練り上がりから 15 分後のスランブフローを測定した。

5.2.2 粉体系高流動コンクリートの流動性に与えるセメント中のセッコウの影響

セメント A およびセメント B を使用した高流動コンクリートのスランブフローの経時変化を Fig. 5.1 および Fig. 5.2 にそれぞれ示す。いずれのセメントについても 10、20 および 30℃における結果を同時に示している。

20℃においては、セメント A は、練り上がり直後から 30 分まで安定した流動性を示している。30 分から 60 分にかけては、約 5cm のスランブフローの低下が認められるが、大きな流動性の変化は認められない。一方、セメント B は、練り上がり直後のスランブフローがセメント A に比べて約 30cm 低くなっている。その後、急激にスランブフローが増加し、経過時間 30 分においてセメント A とほぼ同等となり、その後は 60 分まで安定した流動性を示している。半水セッコウ含有量の多いセメント B は、セメント A に比べて練り上がり直後の流動性が低く、その後の経時変化も大きくなっている。これは、第 4 章で示した PC 添加セメントペーストにおける傾向と同様である。セメント中の半水セッコウ含有量が増加すると、PC を添加した高流動コンクリートの初期の流動性が低下するとともに、急激に流動性が増大する傾向を示すものと考えられる。この傾向は、PC 添加セメントペーストと同様に、ペースト液相中の硫酸イオン濃度の変化にともなう PC によるセメント分散効果の変化に起因するものと推定される。

10℃においては、セメント A は、20℃の場合に比べて練り上がり直後のスランブフローが低下している。その後は 15 分にかけて増加し、以後安定している。セメント B についても、セメント A 同様に練り上がり直後の流動性が低下し、その後増加する傾向にあるが、セメント A に比べて流動性の低下が大きく、流動性が安定するまでに要する時間が長くなる傾向にあることがわかる。この結果も、20℃の場合と同様に第 4 章で示した PC 添加セメントペーストにおける結果に類似している。温度低下の影響を受け、練り上がり直後に半水セッコウから溶出する硫酸イオンが増加し、流動性が低下したのと考えられる。そのため、流動性低下の傾向は、半水セッコウ含有量の多いセメント B の方がセメント A に比べてより顕著に認められたものと推定される。

30℃においては、セメント A は、練り上がり直後のスランブフローは 20℃の場合とほぼ同等の値を示している。その後は、時間の経過にともない流動性が低下する傾向にあり、60 分におけるスランブフローは約 50cm となっている。セメント B は、練り上がり直後のスランブフローが 20℃の場合に比べて大幅に増加しており、その後は、セメント A と同様に時間の経過にともないスランブフローが低下した。いずれのセメントを使用した場合も、練り上がり直後の流動性は第 4 章におけるペーストフローと同様の傾向を示しているが、時間の経過にともなう流動性の変化はペーストフローの場合とは異なり、いずれのセメントについても低下する傾向にあった。この現象は、セメントの水和反応に起因するものと推定される^{5),6),7)}。ただし、Fig. 4.29 および 4.30 に示したように、セメントペーストでは高温時においても流動性の低下はほとんど認められなかったことから、その機構に関しては詳細な検討が必要である。

以上のように、セメント中の半水セッコウ量が増加すると、練り上がり直後の流動性が低下し、15 分にかけて急激に増大することが分かった。これは、PC 添加セメントペーストの場合と同様に、半水セッコウの影響を受け、ペースト液相中の硫酸イオン濃度が変化し、PC によるセメント分散効果が増加するためであると考えられる。高温時における流動性の経時的な低下は、セメントの水和反応に起因すると推定されるが、より詳細な検討が必要であろう。

5.2.3 粉体系高流動コンクリートの流動性に与えるセメント中の硫酸アルカリの影響

セメント中のアルカリ分は、硫酸アルカリとして存在するものとクリンカー鉱物中に固溶するものとがあり、Table 5.1 のセメントの化学成分に示されている全アルカリ量はこれらの合計量である⁸⁾。硫酸アルカリ量は、全アルカリ量の 40～60% 程度である⁸⁾。硫酸アルカリは水に容易に溶解する水溶性アルカリであり、ペースト液相中への硫酸イオンの溶出源となる。ペースト液相

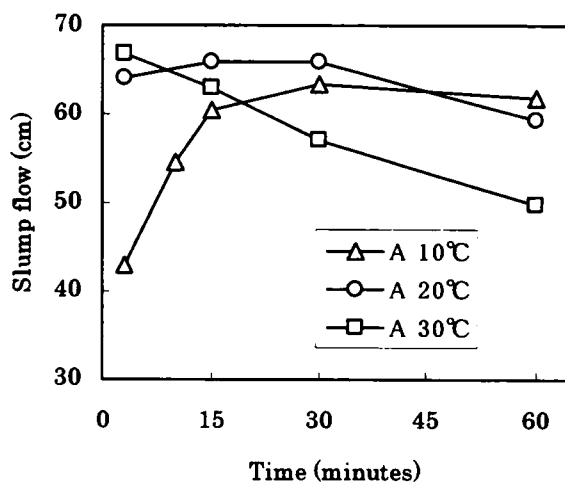


Fig. 5.1 Slump flow of concrete versus time (Sample A)

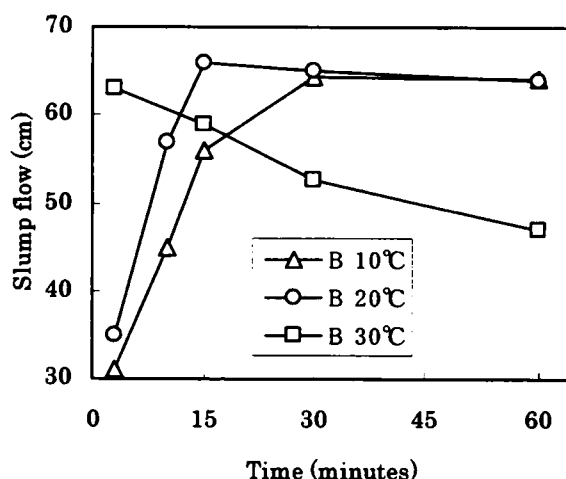


Fig. 5.2 Slump flow of concrete versus time (Sample B)

中の硫酸イオンが PC によるセメント分散効果に影響を与えることから、セメント中のアルカリ分のうち、硫酸アルカリの調整が重要になる。しかし、セメントクリンカーの製造工程において、全アルカリ量の制御は原料組成の調整によりある程度可能であるが、硫酸アルカリ量だけを制御することは困難である。また、全アルカリ量はポルトランドセメントの JIS 規格において上限値が規定されているため、製造者はその値を使用者に報告する必要がある。すなわち、粉体系高流動コンクリートに使用するセメントを選択する場合の指標としては、全アルカリ量の方がより実用であると考えられる。そこで、本研究ではセメント中の全アルカリ量を硫酸アルカリの指標として選択し、高流動コンクリートの流動性との関係を検討する。

全アルカリ量の異なる 31 種類の普通ポルトランドセメントを使用した粉体系高流動コンクリートのスランブフローを測定し、全アルカリ量との関係で整理した。結果を Fig. 5.3 に示す。全アルカリ量が 0.5% 以下の領域においては、0.5% 付近で流動性の低いセメントが認められるものの、スランブフローはほぼ 60cm を超えており、高い流動性が得られている。全アルカリ量が 0.5% を超えると、スランブフローの範囲が広がり、40cm 程度のスランブフローになるものも認められる。0.58% を超えると流動性の低下が顕著になり、いずれのセメントについても 40cm 程度のスランブフローとなっている。0.5% 以下の場合、セメント中の全アルカリ量が PC を添加した高流動コンクリートの流動性に与える影響は小さいが、0.5% を超えると、含有量の増加にともない流動性が低下する傾向にあると言える。この傾向は、第 4 章で示した PC 添加セメントペーストにおける硫酸アルカリの影響に類似している。セメント中の全アルカリ量の増加にともないペースト液相中の硫酸イオン濃度が増加し、PC によるセメント分散効果の低下とセメントへの PC 吸着量の減少により流動性が低下したものと推定される。

以上より、セメント中の全アルカリ量が一定量を超えると、PC を添加した粉体系高流動コンクリートの流動性が低下する傾向にあることがわかった。これは、ペースト液相中に溶出する硫酸イオン量の増加にともなう PC によるセメント分散効果の低下と、セメントへの PC 吸着量の減少に起因するものと推定される。

5.2.4 セメント中のセッコウおよび硫酸アルカリと粉体系高流動コンクリートの流動性

これまでの検討で、セメント中のセッコウ、特に半水セッコウと硫酸アルカリが PC を使用した高流動コンクリートの流動性に大きな影響を与えることがわかった。ここでは、練り上がりか

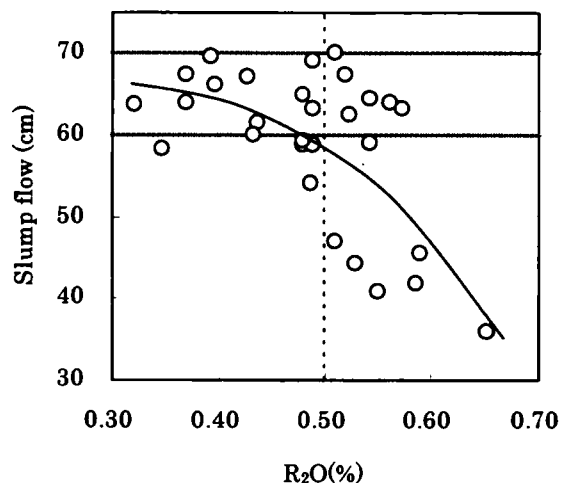


Fig. 5.3 Relationship between total alkali content in cement and slump flow of concrete

ら経過時間 60 分までの流動性とセメント中の半水セッコウ量および硫酸アルカリ量との関係を整理し、それぞれの要因について流動性の変化を低減するための条件を提案する。なお、硫酸アルカリについては、5.2.3 項と同様に全アルカリ量を指標とする。

セメント中の半水セッコウ量および全アルカリ量の増減が、PC 添加量を一定とした粉体系高流動コンクリートのスランブフローに与える影響を、模式的に Fig. 5.4 に示した。

温度条件は 20°C とした。

半水セッコウ量は、練り上がりから 15 分までの流動性に大きな影響を与える。半水セッコウ量の増加にともない練り上がり直後のスランブフロー値が低下する。その後、15 分にかけて急激にフロー値は増加し、15 分以降は半水セッコウ量に関わらずほぼ同等の流動性を示す。すなわち、半水セッコウ量が多いほど練り上がり直後から経過時間 15 分近辺にかけての流動性の変化が大きくなるといえる。

全アルカリのうち、水溶性である硫酸アルカリからペースト液相中に硫酸イオンが溶出し、流動性に影響を与えているものと考えられる。60 分までの範囲では、硫酸アルカリから溶出する硫酸イオン量の経時変化は少ないものと考えられる。そのため、全アルカリ量は、練り上がりから 60 分までの全域にわたって等しく影響を与える。すなわち、全アルカリ量の増減にともない、セッコウの影響による変化が終了する経過時間 15 分以降の硫酸イオン量が増減し、スランブフローの最大値が増減するといえる。

以上まとめると、練り上がりから経過時間 15 分にかけての流動性の変化を低減するためには、セメント中の半水セッコウ量の低減が重要である。製造ロットの変更による流動性の変化を低減するためには、半水セッコウ量の低減に加えて、全アルカリ量の制御が重要である。また、全アルカリ量を低減することにより、同一 PC 添加量における流動性の向上が可能であると考えられる。

温度条件の変化にともなう粉体系高流動コンクリートのスランブフロー値の変化とセメント中の半水セッコウ量の関係を模式的に Fig. 5.5 に示した。PC 添加量は、いずれの温度についても同一として考えた。また、セメント中の全アルカリ量は変化しないものとした。10°C の場合、20°C に比べて練り上がり直後の流動性が低下するとともに 15 分にかけての経時変化が著しく増加する。半水セッコウ量が多いほどこの傾向は顕著となる。30°C では、半水セッコウ量に関わらず、20°C に比べて 30 分以降の流動性の低下が大きくなる傾向にある。以上より、低温ならびに常温における初期の流動性の変化を低減するためには、半水セッコウ量を低く抑えることが重要であ

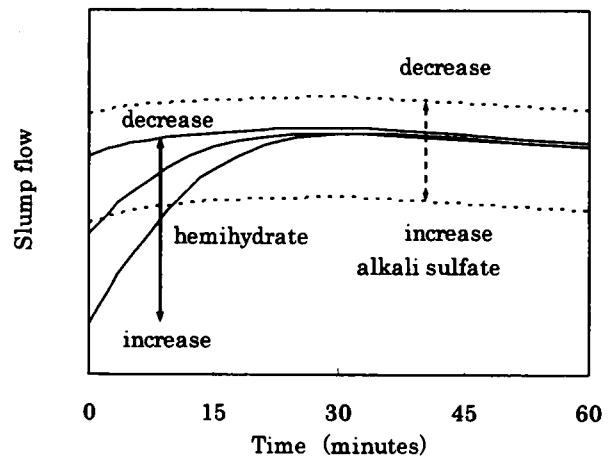


Fig. 5.4 Influence of hemihydrate and alkali sulfate in cement on the fluidity of concrete

るといえる。高温時の経過時間 30 分以降の流動性低下については、セメントの水和反応に起因すると推定されるため^{5),6),7)}、半水セッコウ量の調整だけでは低減することは出来ないと考えられる。

第 4 章ならびに本章で示した結果から、粉体系高流動コンクリートの流動性の変化を低減するための普通ポルトランドセメント中の半水セッコウ量の上限値は、セメントに添加されるセッコウ中の 70~80% であると考えられる。これは、普通ポルトランドセメント中の SO_3 量が一般的な値である 2.0% 程度の場合を想定している。ただし、セメント中の半水セッコウの定量法はいくつかあるので、測定方法によりこの値は変化するものと思われる^{9),10)}。半水セッコウ量は、製品データとして報告されることはないので、この値はセメント製造時の品質目標として捉えられる。同じく全アルカリ量の上限値は、0.5% 程度であると考えられる。全アルカリ量は製品データとして報告されるので、セメント製造時の品質目標だけでなく使用時の選択基準となり得る。これらの値は、粉体系高流動コンクリートの水粉体比により異なると思われるが、基本的に Fig. 5.4 および Fig. 5.5 の結果を大きく逸脱することはないと考えられる。

セメント中の半水セッコウ量や全アルカリ量は、セメントの製造工程において決まるものであり、基本的には製造時に調整されるべきものである。通常セメント製造工程における半水セッコウ量の調整は、粉砕工程の温度管理によりある程度可能であると考えられる¹⁰⁾。全アルカリ量の調整は、原料中のアルカリ供給源となる材料の選別やキルンに併設されるアルカリバイパスの使用等によりある程度可能であると考えられる^{12),13),14)}。

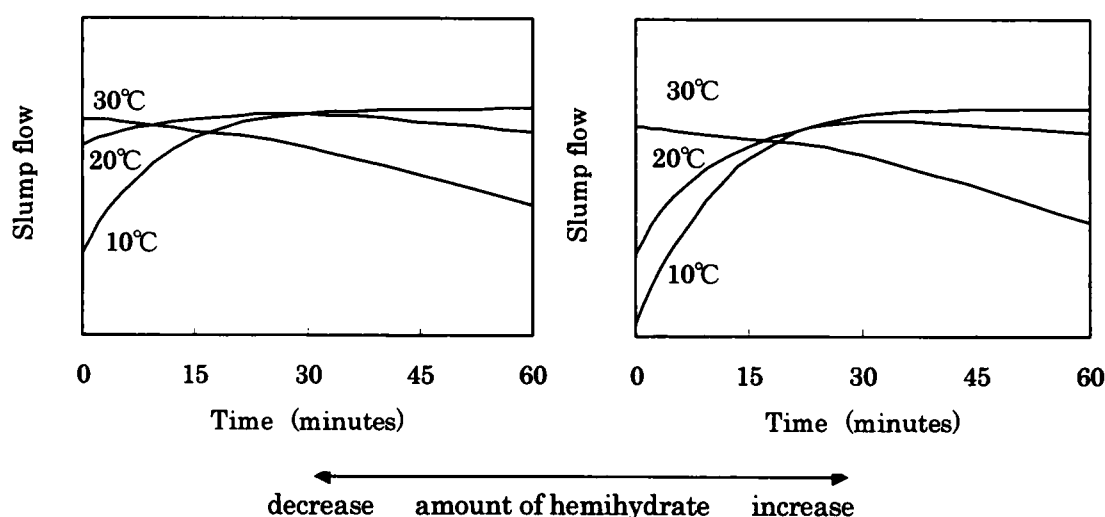


Fig. 5.5 Influence of amount of hemihydrate in cement on the fluidity of concrete

5.3 混和材を使用した粉体系高流動コンクリートの流動性制御

5.3.1 実験概要

混和材は高炉スラグ微粉末と石灰石微粉末を対象とし、前節で使用した半水セッコウ含有量の異なる2種類の普通ポルトランドセメントと混和材を使用した粉体系高流動コンクリートの流動性を把握し、流動性の変化を低減するための条件を提案する。さらに、高炉スラグ微粉末中のセッコウが流動性に与える影響についても把握し、流動性の変化を低減するための条件を検討する。

a)使用材料

セメントは、4.3節と同じ半水/二水セッコウ比の異なる2種類の普通ポルトランドセメントを使用した。高炉スラグ微粉末中のセッコウの影響を検討する場合は、4.7節と同一のセメントを使用した。

高炉スラグ微粉末は、4.7節同様にセッコウ無添加のものと、3種類のセッコウを SO_3 量換算で2.0%となるよう添加したものの計4種類を使用した。セッコウ無添加の高炉スラグ微粉末の密度は 2.91g/cm^3 、ブレン比表面積は $6290\text{cm}^2/\text{g}$ であった。

石灰石微粉末は、密度は 2.71g/cm^3 、ブレン比表面積 $5100\text{cm}^2/\text{g}$ のものを使用した。なお、粉末X線回折による同定の結果、カルサイトであった。

細骨材は、海砂（表乾密度： 2.58g/cm^3 、粗粒率：2.67、実積率：64.0%）を使用した。粗骨材は、硬質砂岩碎石（最大寸法：20mm、表乾密度： 2.72g/cm^3 、粗粒率：6.82、実積率：59.9%）を使用した。

PCは、3.2節と同一のものを使用した。

水は、上水道水を使用した。

b)コンクリートの配合および練り混ぜ方法

コンクリートの配合を Table 5.3、Table 5.4 および Table 5.5 に示す。Table 5.4 は、高炉スラグ微粉末中のセッコウの影響を検討する場合の配合を示している。PC 添加量は、練り上がりから15分経過した時点のスランプフローが $65\pm 5\text{cm}$ となるように調整した。温度条件は、 20°C とした。

コンクリートの練り混ぜは、100ℓパン型強制練りミキサで行なった。セメント、細骨材および粗骨材を投入し30秒空練りを行なった後、水とPCを投入し120秒練り混ぜ排出した。

Table 5.3 Mix proportion of concrete

Slump flow (cm)	Air content (%)	W/B (%)	s/a (%)	Unit content (kg/m^3)					
				W	C	Slag	S	G	PC
65 ± 5	3.0 ± 1.0	33	49.4	165	250	250	816	880	7.00

Note B: binder, PC: Polycarboxylate-based Superplasticizers

Table 5.4 Mix proportions of concrete

Symbol	Slump flow (cm)	Air content (%)	W/B (%)	s/a (%)	Unit content (kg/m ³)					
					W	C	slag	S	G	PC
P	65±5	3.0±1.0	33	49.4	165	250	250	816	880	7.50
G								814		7.75
H								815		8.00
A								816		7.75

Note symbol: type of calcium sulfate added to slag, B: binder ,

PC:Polycarboxylate-based Superplasticizers

Table 5.5 Mix proportion of concrete

Slump flow (cm)	Air content (%)	W/B (%)	s/a (%)	Unit content (kg/m ³)					
				W	C	LP	S	G	PC
65±5	3.0±1.0	33	49.5	165	400	100	819	880	6.00

Note B: binder, LP:Limestone powder, PC:Polycarboxylate-based Superplasticizers

c)スランブフロー

5.2 節と同一方法によった。いずれの混和材を使用した場合も、練り上がり直後から 60 分までの経時変化を測定した。

5.3.2 高炉スラグ微粉末を使用した粉体系高流動コンクリートの流動性

高炉スラグ微粉末を使用した粉体系高流動コンクリートのスランブフローの経時変化を Fig. 5.6 に示す。セメント A を使用した場合、練り上がり直後から高い流動性を示し、時間の経過にともなう流動性の変化も少なく 60 分までほぼ安定していることがわかる。これは、5.2 節で示したセメント A を単独で使用的場合と同様の傾向である。セメント B を使用した場合は、練り上がり直後のスランブフローがセメント A を使用した場合に比べて約 10cm 低くなっている。その後、スランブフローは増加し、15 分以降はセメント A を使用した場合とほぼ同等になっている。この傾向も、5.2 節で示したセメント B を単独で使用的場合の結果と類似している。ただし、セメント B を単独で使用的場合と比べて、練り上がり直後のスランブフローは増加している。

4.7 節において、混和材を使用することにより PC を添加したペーストの流動性が向上すること、流動性の向上はペースト液相中の硫酸イオン濃度の希釈効果を要因とすることを示した。流動性の向上は、Table 5.3 からわかるように、セメント A、B いずれを使用した場合もセメント単独使用の Table 5.2 に比べて PC 添加量が減少していることに表れている。しかし、セメント B に認められる初期の経時変化は、セメント単独使用の場合に比べて緩和されているものの、完全に抑制されていないことがわかる。初期の経時変化は、4.3.2 項に示した半水セッコウに起因する

硫酸イオン濃度の変化によるものと考えられる。そのため、高炉スラグ微粉末の使用により相対的に半水セッコウ量が減少し、硫酸イオン濃度の変動さらには流動性の変化が緩和されるものの、完全には抑制できないものと考えられる。

以上より、高炉スラグ微粉末を使用することにより、セメント単独で使った場合に比べて流動性は向上するものの、初期の流動性の変化を完全に抑制することは出来ないことが示された。高炉スラグ微粉末を使用した場合も、高流動コンクリートの流動性の変化を低減するためには、ベースとなるセメント中の半水セッコウ量ならびに硫酸アルカリ量の制御が重要であると考えられる。

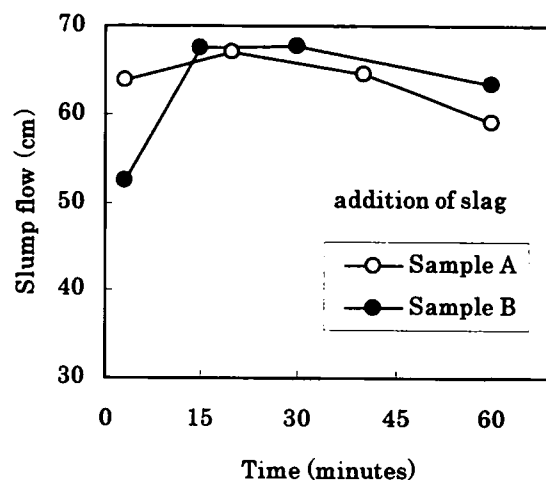


Fig. 5.6 Slump flow of concrete with slag versus on time

5.3.3 高炉スラグ微粉末中のセッコウが粉体系高流動コンクリートの流動性に与える影響

4.7節および5.3.2項での結果を踏まえ、粉体系高流動コンクリートの流動性に与える高炉スラグ微粉末中のセッコウの影響を検討する。

スランブフローの経時変化を Fig. 5.7 に示す。セッコウ無添加、二水セッコウおよび無水セッコウ添加の場合、練り上がり直後から 60 分までスランブフローの経時変化は小さく、流動性は安定している。高炉スラグ微粉末に添加された二水セッコウおよび無水セッコウが粉体系高流動コンクリートの流動性に与える影響は小さいものと考えられる。半水セッコウ添加の場合は、練り上がり直後のスランブフローが他の配合に比べて小さく、15 分にかけて急激にフローが増大している。したがって、高炉スラグ微粉末に添加された半水セッコウは、粉体系高流動

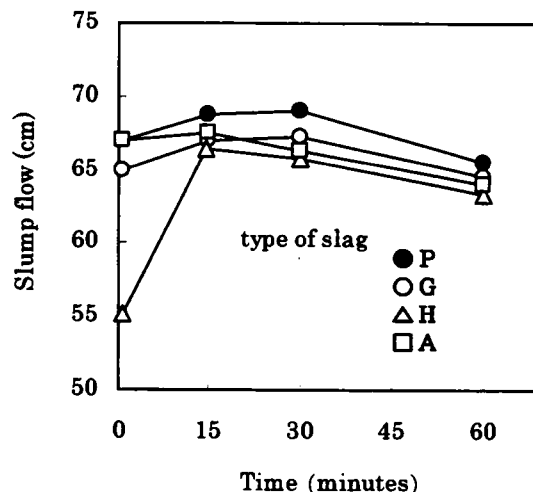


Fig. 5.7 Influence of type of calcium sulfate on slump flow of concrete with slag

コンクリートの流動性に大きな影響を与えることがわかる。この結果は、Fig. 4.53 に示したペーストフローの経時変化と同様の傾向である。半水セッコウから溶出する硫酸イオンが PC による粒子の分散効果に影響を与え、粉体系高流動コンクリートの流動性が変化したものと考えられる。

粉体系高流動コンクリートに使用する高炉スラグ微粉末にセッコウを添加する場合、初期の流

動性の変化を低減するために、半水セッコウの添加あるいは製造工程における二水セッコウから半水セッコウへの変化を抑制する必要がある。

5.3.4 石灰石微粉末を使用した粉体系高流動コンクリートの流動性

石灰石微粉末を使用した粉体系高流動コンクリートのスランプフローの経時変化を Fig. 5.8 に示す。セメント A を使用した場合、練り上がり直後のスランプフローは高く、経過時間 30 分まで流動性の変化はほとんど認められない。30 分から 60 分にかけての流動性の低下は、セメント単独使用の場合に比べて若干大きい傾向を示している。これは、セメント単独使用の場合に比べて PC 使用量が減少したことによると考えられる。流動性の経時変化の傾向は、5.2 節で示したセメント A を単独で使用了高流動コンクリートと同様である。セメント B を使用した場合は、練り上がり直後のスランプフローがセメント A を使用した場合に比べて約 25cm 低くなっている。その後、15 分にかけてスランプフローは増加し、15 分以降はセメント A を使用した場合とほぼ同等になっている。この傾向も、5.2 節で示したセメント B を単独で使用了場合の結果と類似している。セメント B を単独で使用了場合に比べて、練り上がり直後のスランプフローは増加しているものの、5.3.3 項で示した高炉スラグ微粉末を使用した場合に比べて増加量は少ない傾向にある。

4.7 節において、混和材を使用することにより PC を添加したペーストの流動性が向上すること、流動性の向上はペースト液相中の硫酸イオン濃度の希釈効果を要因とすることを示した。流動性の向上は、高炉スラグ微粉末を使用した場合と同様に PC 添加量の減少に表れている。セメント B に認められる初期の経時変化については、これも高炉スラグ微粉末を使用した場合と同様に、セメント単独使用の場合に比べて緩和されているものの、完全に抑制されていないことがわかる。高炉スラグ微粉末の場合と同様に、石灰石微粉末の使用により相対的に半水セッコウ量が減少し、硫酸イオン濃度の変化さらには流動性の変化が緩和されるものの、完全には抑制されないものと考えられる。ただし、高炉スラグ微粉末を使用した場合に比べて練り上がり直後の流動性が低い傾向にある。これは、両者の混合率の違いを反映しているものと考えられる。すなわち、ここでは石灰石微粉末の混合率を高炉スラグ微粉末に比べて低く設定したため、ペースト液相中の硫酸イオン濃度の希釈効果が小さく、練り上がり直後の流動性を向上する効果も小さくなったものと考えられる。

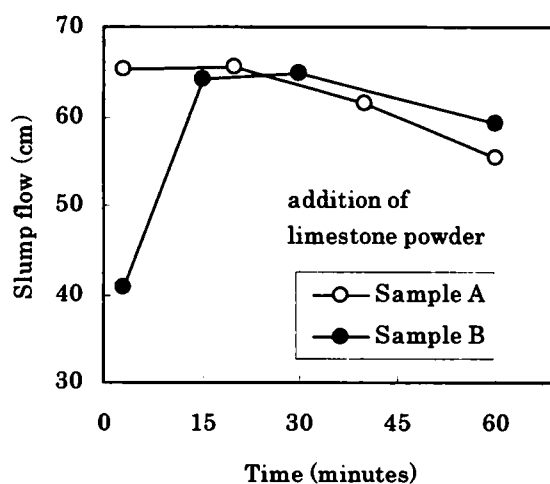


Fig. 5.8 Slump flow of concrete with limestone powder versus time

以上より、石灰石微粉末を使用することにより、セメント単独で使用的した場合に比べて相対的に流動性は向上するものの、初期の流動性の変化を完全に抑制することは出来ないことが示された。石灰石微粉末を使用した場合も、流動性の変化を低減するためには、ベースとなるセメント中の半水セッコウ量ならびに硫酸アルカリ量の調整が重要である。以上の傾向は、高炉スラグ微粉末を使用した場合と同様であると考えてよい。

5.4 本章のまとめ

粉体系高流動コンクリートの流動性の変化を低減するためには、セメント中の半水セッコウ量ならびに全アルカリ量の調整により、ペースト液相中の硫酸イオン濃度の変化を低減することが重要である。これにより、材料、特にセメントの製造ロット変更にともなう流動性の変化、流動性の経時変化を低減することができると考えられる。温度条件の変化にともなう流動性の変化についても、ある程度低減が可能である。混和材として高炉スラグ微粉末や石灰石微粉末を使用した場合も、ベースとなるセメント中の半水セッコウ量ならびに全アルカリ量の調整により、同様の効果が得られるものと考えられる。さらに、高炉スラグ微粉末にセッコウを添加する場合、初期の流動性の変化を低減するために、半水セッコウの添加あるいは製造工程における二水セッコウから半水セッコウへの変化を抑制する必要がある。

本研究の結果は、ペースト液相中の硫酸イオンが、PC を添加した粉体系高流動コンクリートの流動性を支配する重要な要因の一つであることを示唆している。粉体系高流動コンクリートに使用する材料の選定あるいは製造においては、粉体材料の種類に関わらず、ペースト液相中の硫酸イオン濃度の制御を材料設計の基本事項として捉える必要があると考えられる。

【参考文献】

- 1) 土木学会：高流動コンクリート施工指針、pp.39-68(1998)
- 2) 日本建築学会：高炉スラグ微粉末を使用するコンクリートの調合設計・施工指針（案）・同解説、pp.89-90(1996)
- 3) 日本コンクリート工学協会：石灰石微粉末の特性とコンクリートへの利用に関するシンポジウム委員会報告書・論文集、pp.56-58(1998)
- 4) 土木学会：高流動コンクリート施工指針、pp.157-176(1998)
- 5) 服部健一：スランプロスのメカニズムとその対策、材料、Vol.29、No.318、pp.34-40(1980)
- 6) 岡村隆吉、松浦 茂、橋本誠一、宇智田俊一郎：練混ぜ温度が高ピーライトセメントの流動特性に及ぼす影響、コンクリート工学論文集、Vol.6、No.2、pp.127-137(1995)
- 7) 上松千津子、名和豊春、木之下光男、一坊寺英夫：ポリカルボン酸系高性能AE減水剤とセメントの相互作用に及ぼす温度の影響、セメント・コンクリート論文集、No.54、pp.660-665(2000)
- 8) 河合研至、小林一輔：セメント中の水溶性アルカリ量、土木学会論文集、No.433、V-15、pp.35-39(1991)
- 9) 佐藤長光、金谷充博：示差熱分析によるセメント中の各種形態の硫酸カルシウムの定量方法、セメント技術年報、No.16、pp.70-77(1962)
- 10) 小澤尚志、中島 裕、廣瀬 哲、菅谷秀幸、後藤孝治、山崎之典：セメントに含有されるセッコウの多形の解析、無機マテリアル、Vol.5、No.275、pp.283-289(1998)
- 11) セメント協会：セメント製造技術専門委員会報告 T-19、pp.101-103(1991)
- 12) 内田清彦：低アルカリ形ポルトランドセメント、セメント・コンクリート、No.494、pp.30-31(1988)
- 13) セメント協会：セメント製造技術専門委員会報告 T-17、pp.71-76(1987)
- 14) 中村明則：塩化カリウムを添加したセメントの水和と硬化体特性、東京工業大学学位論文、pp.4(1999)

第6章 粉体系高流動コンクリートの自己収縮低減に関する研究

6.1 本章の目的

コンクリートの自己収縮は古くから知られている現象であるが、一般のコンクリートにおける自己収縮ひずみは 100×10^{-6} 程度であると考えられており¹⁾、従来、構造物の設計あるいはひび割れの解析において考慮されることはなかった。しかし、近年の研究により、高強度、高流動コンクリートのような低水結合材比のコンクリートにおいては自己収縮ひずみが大きくなることが明らかになり^{2),3)}、これらのコンクリートにおいては自己収縮がひび割れ発生の原因になり得るとの指摘がなされている^{4),5)}。このような研究成果に基づき、2002年制定の土木学会コンクリート標準示方書〔構造性能照査編〕には、低水セメント比においては自己収縮ひずみを考慮するよう記述がなされている⁶⁾。

自己収縮は、セメント系材料の水和反応に起因する硬化体の自己乾燥により生じると考えられている^{7),8)}。自己収縮に影響を与える要因は様々であるが、水和反応に影響を与える要因が重要であると考えられており、中でも結合材の種類は重要である。ポルトランドセメントでは、 C_3A および C_4AF の含有量が多いほど自己収縮が大きくなる傾向にあり、初期材齢における増加が顕著である²⁾。また、粉体系高流動コンクリートに使用される混和材では、高炉スラグ微粉末を使用した場合に自己収縮が増加することが知られており、特に初期材齢における増加が顕著である^{2),9),10)}。本研究の対象としている普通ポルトランドセメントおよび高炉スラグ微粉末を使用した粉体系高流動コンクリートにおいても、特に初期材齢におけるひび割れ発生を抑制する観点から自己収縮ひずみの低減が重要であると考えられる。

自己収縮低減の方法としては、膨張材、収縮低減剤の使用が考えられるが^{9),11)}、本研究では経済性を考慮して¹²⁾、より汎用性の高い石灰石微粉末とセッコウによる自己収縮低減を試みる。石灰石微粉末については、セメントあるいは他の混和材に比べて水和反応性が低いため、結合材の外割混合とされる例が多いが¹³⁾、本研究では、普通ポルトランドセメントあるいは高炉スラグ微粉末の改良の一手法と捉え、水粉体質量比一定の条件における内割添加で検討する^{14),15),16)}。セッコウは、高炉スラグ微粉末の内割添加とする。

粉体系高流動コンクリートに使用される代表的な混和材である石灰石微粉末は、セメントあるいは他の混和材に比べて水和反応性が低いことから、自己収縮の低減効果が期待される^{17),18)}。石灰石微粉末を結合材の外割混合とし、 $100 \sim 200 \text{ kg/m}^3$ と多量に使用した高流動コンクリートの自己収縮特性に関する検討例では、石灰石微粉末を使用しない場合に比べて自己収縮ひずみの低減やひび割れ抵抗性の向上が認められている^{19),20)}。しかし、石灰石微粉末をセメントあるいはセメント、混和材を含む粉体材料の内割置換で少量使用した場合に、高流動コンクリートの自己収縮特性に与える石灰石微粉末の影響について詳細に検討された例は少ない¹⁴⁾。

また、高炉スラグ微粉末に初期強度の増進、水和熱の低減等を目的として添加されるセッコウは、セメント中の C_3A あるいは高炉スラグ微粉末との反応により膨張性水和物とされている

エトリンガイトを生成することから^{11),21),22)}、自己収縮の低減効果が期待できる。セッコウ添加の影響については、セメントペーストにおける自己収縮低減効果の検討例や²³⁾、高炉スラグ微粉末を使用した高強度コンクリートにおける自己収縮低減に関する検討例があるが²⁴⁾、自己収縮の低減効果の有無は明確ではない。

本章では、粉体系高流動コンクリートの自己収縮特性に与える石灰石微粉末およびセッコウの影響を検討し、自己収縮の低減効果を把握する。また、空隙構造および水和生成物から石灰石微粉末およびセッコウが自己収縮特性に与える影響について考察を加える。

6.2 石灰石微粉末が粉体系高流動コンクリートの自己収縮特性に与える影響

6.2.1 実験概要

石灰石微粉末が高流動コンクリートの自己収縮特性に与える基本的な性状を把握することを目的として、石灰石微粉末を普通ポルトランドセメントの内割置換として使用した高流動コンクリートの強度ならびに自己収縮特性について検討する。また、空隙構造および水和生成物から石灰石微粉末がこれら特性に与える影響について考察を加える。

a)使用材料

セメントは、普通ポルトランドセメントを使用した。セメントの化学成分を Table 6.1 に示す。なお、密度は 3.15g/cm^3 、ブレン比表面積は $3320\text{cm}^2/\text{g}$ であった。

石灰石微粉末は、密度 2.71g/cm^3 、ブレン比表面積 $5100\text{cm}^2/\text{g}$ のものを使用した。なお、粉末 X 線回折による同定の結果、カルサイトであった。

普通ポルトランドセメントの一部を石灰石微粉末で置換した。置換率は質量で 0、10、20 および 30%とした。

混和剤は、3.2 節と同一のポリカルボン酸系高性能 AE 減水剤（以下 PC）を使用した。

細骨材は海砂（表乾密度： 2.58g/cm^3 、粗粒率：2.67、実積率：64.0%）を、粗骨材は硬質砂岩碎石（最大寸法 20mm、表乾密

度： 2.72g/cm^3 、粗粒率：6.82、実積率：59.9%）をそれぞれ使用した。

水は、上水道水を使用した。

Table 6.1 Chemical composition of cement(mass%)

SiO ₂	Al ₂ O ₃	Fe ₂ O ₃	CaO	Na ₂ O	K ₂ O	SO ₃
22.1	5.3	2.7	65.0	0.22	0.32	1.9

b)コンクリートの配合

コンクリートの配合およびフレッシュコンクリートの試験結果を Table 6.2 に示す。

c)圧縮強度

JIS A 1108「コンクリートの圧縮強度試験方法」に準拠した。供試体は $\phi 10 \times 20\text{cm}$ 円柱供試体とし、養生条件は 20°C 密封養生とした。試験材齢は 1、3、7、14、28 および 91 日とした。

d)割裂引張強度

JIS A 1113「コンクリートの割裂引張強度試験方法」に準拠した。供試体は $\phi 15 \times 20\text{cm}$ 円

Table 6.2 Mix proportions of concrete and properties of fresh concrete

Symbol	Slump flow (cm)	Air (%)	W/P (%)	s/a (%)	Unit content (kg/m ³)						Slump flow (mm)	Air (%)
					W	C	LP	S	G	PC		
LP0%	65±5	3.0 ± 1.0	30	47.7	165	550	0	777	896	7.70	615	3.0
LP10%				47.5		495	55	769		6.60	660	3.3
LP20%				47.3		440	110	762		5.78	625	3.4
LP30%				47.0		385	165	755		5.22	655	3.2

Note P: powder (cement + limestone powder), LP: limestone powder,

PC: Polycarboxylate-based Superplasticizers

柱供試体とした。養生条件および試験材齢は、圧縮強度と同一である。

e)自己収縮

日本コンクリート工学協会「超流動コンクリート研究委員会報告書（II）[付録1]高流動コンクリートの自己収縮試験方法」に準拠した²⁵⁾。供試体は10×10×40cm角柱供試体とし、供試体全面をアルミ箔粘着テープでシールし、水分の逸散を防いだ。供試体中央部に埋め込み型ひずみ計を埋設し、ひずみを測定した。同時に供試体中央部の温度を測定し、コンクリートの線膨張係数を $10 \times 10^{-6}/^{\circ}\text{C}$ として温度によるひずみの変化を補正した。測定は、20℃、相対湿度60%の雰囲気において行い、供試体2本の平均値を測定値とした。自己収縮の基点は、凝結の始発時間とした。凝結時間は、JIS A 6204「コンクリート用化学混和剤 附属書1 コンクリートの凝結時間試験方法」に準拠した。

f)空隙構造

日本コンクリート工学協会「超流動コンクリート研究委員会報告書（II）[付録3]細孔径分布の測定方法」に準拠した²⁶⁾。自己収縮ひずみ測定用供試体と同様にシールし、20℃、密封養生を施したφ10×20cm円柱供試体の中心部から、所定の材齢に試料を採取した。試料は1片が約5mmとなるようダイヤモンドカッタで切断し、48時間D-dry後、水銀圧入式ポロシメータにより空隙径分布を測定し、空隙量および50nm以下の平均空隙径を算出した。供試体は3体とし、3体の平均を測定値とした。測定材齢は圧縮強度試験と同一とした。なお、平均空隙径は式(6.1)により算出した。

$$D_{av} = 4V/A \quad (6.1)$$

ここに、 D_{av} : 50nm以下の空隙の平均空隙径 V : 50nm以下の空隙の全空隙量
 A : 50nm以下の空隙の全表面積

g)ペースト硬化体による水と解析

ペースト硬化体により結合水量の測定および粉末X線回折による水和物の評価を行った。ペーストの水粉体質量比は0.30、高性能AE減水剤の添加量は粉体質量の1.0%とし、石灰石微粉末の置換率は0、10、20および30%とした。ホバート型ミキサにより3分間練り混ぜた後、プラスチック容器により20℃密封養生を行った。所定の材齢において硬化体を粉碎し、4.2節と同一の方法により乾燥処理を行い¹⁵⁾、以下の通り測定を行った。なお、材齢は圧縮強度と同一とした。

結合水量は、熱分析1000℃までの加熱減量から炭酸カルシウムの脱炭酸による減量を差し引いたものを結合水量として求めた。粉末X線回折による水和物の評価は、内部標準物質として塩化カリウムを5%内割添加し、相対積分強度比を求めることにより行った。

6.2.2 強度特性に与える石灰石微粉末の影響

a) 圧縮強度

材齢と圧縮強度の関係を Fig. 6.1 に示す。

石灰石微粉末の置換率に関わらず、材齢 1 日から 28 日にかけての圧縮強度の増進が大きく、材齢 28 日以降は小さい。石灰石微粉末をセメントの内割置換としても、材齢の経過にともなう強度増進の傾向はほとんど変化しない。

石灰石微粉末の置換率と圧縮強度の関係を Fig. 6.2 に示す。材齢 1 日においては、石灰石微粉末の置換率増加にともない圧縮強度は低下する傾向にある。材齢 3 日以降は、置換率 20% 以上においては同様の傾向を示している。しかし、置換率 10% については、強度の低下は小さく、材齢 14 日以降は、わずかなではあるが置換率 0% に比べて高い強度を示している。石灰石微粉末の水和反応性は、セメントあるいは結合材に比べて低く、強度増進にはほとんど寄与しないと考えられている²⁷⁾。そのため、通常の水セメント比においては、石灰石微粉末をセメントの内割置換とした場合、置換率の増加にともないコンクリートの強度発現性は低下することが示されている²⁸⁾。しかし、本研究のような低水粉体比の場合、置換率 10% 程度までの範囲においては、石灰石微粉末による強度低下は緩和される傾向にあると考えられる。この傾向は、モルタルによる報告と類似している²⁹⁾。

石灰石微粉末がコンクリートの強度発現性に与える影響を、空隙率の変化から考察する。

材齢と空隙率の関係を Fig. 6.3 に示す。石灰

石微粉末の置換率 0% および 10% の場合、材齢 14 日までに空隙率は大きく減少し、その後の変化は小さい。20% および 30% については、材齢 28 日まで減少し続け、その後の変化は小さくなっている。また、いずれの材齢においても石灰石微粉末の置換率が高いほど空隙率は大き

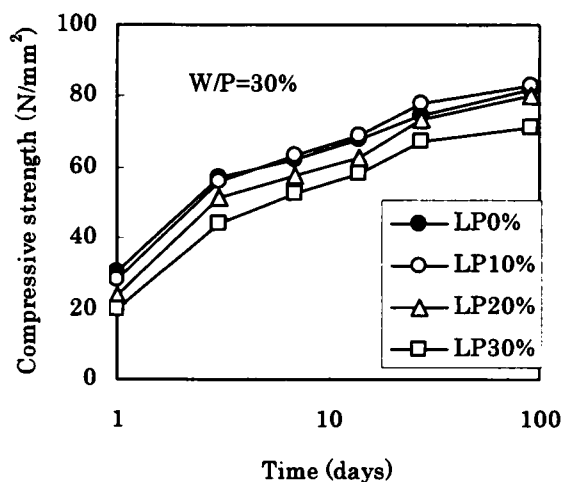


Fig. 6.1 Compressive strength of concrete versus time

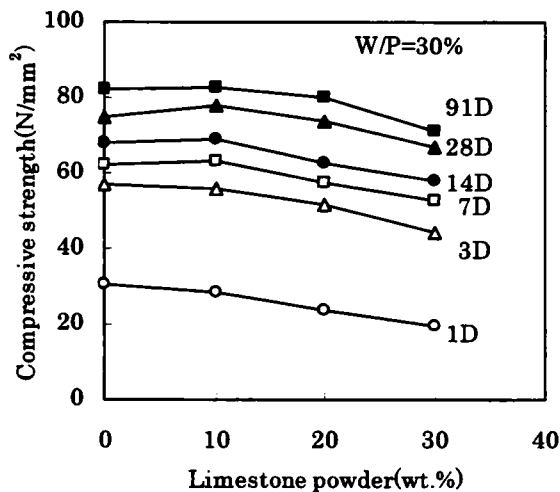


Fig. 6.2 Relationship between replacement ratio of limestone powder and compressive strength

くなる傾向にあるが、置換率 10% の場合、置換率 0% とほぼ同様の空隙率となっている。材齢の経過にともなう空隙率の変化は、Fig. 6.1 に示した圧縮強度の増加傾向と類似しており、空隙率と圧縮強度との相関を示唆している。

空隙率と圧縮強度の関係を Fig. 6.4 に示す。石灰石微粉末置換率に関わらず、空隙率と圧縮強度は比例関係にあり、空隙率の減少にともなう強度が増加する傾向にある。したがって、Fig. 6.2 に示した石灰石微粉末の置換率増加にともなう圧縮強度の変化は、石灰石微粉末を混合することによる空隙率の変化に依存しているものと推定される。置換率 10% の場合、石灰石微粉末による強度の低下が小さかったが、これは Fig. 6.3 に示したように、石灰石微粉末の置換による硬化体の空隙構造の変化が小さいことに起因しているものと推定される。

b) 割裂引張強度

材齢と割裂引張強度の関係を Fig. 6.5 に示す。割裂引張強度は、圧縮強度の場合と同様に、石灰石微粉末の置換率に関わらず材齢 1 日から 28 日にかけて伸びており、材齢 28 日以降の強度増進は小さい。石灰石微粉末を混合しても、材齢の経過にともなう強度増進の傾向はほとんど変化していない。

石灰石微粉末の置換率と割裂引張強度の関係を Fig. 6.6 に示す。いずれの材齢においても、置換率 10% までは置換率 0% とほぼ同等の割裂引張強度を示しており、石灰石微粉末の置換による強度低下はわずかである。置換率 20% 以上については、強度が低下する傾向にある。

本研究のような低水粉体比においては、置換率 10% 程度までの範囲においては、石灰石微粉末の混合による引張強度の低下は緩和されるものと考えられる。これは、圧縮強度の場合と同様の傾向である。

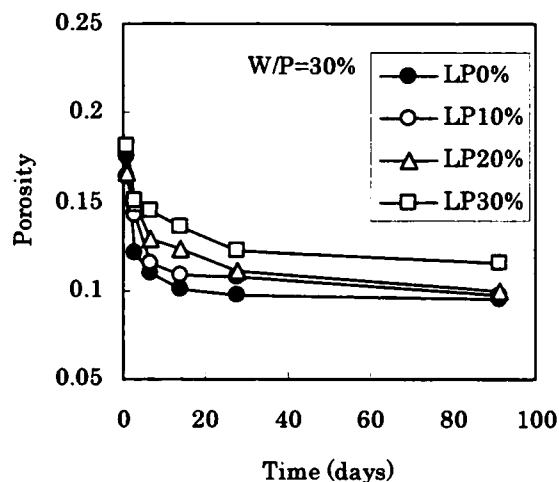


Fig. 6.3 Porosity of concrete versus time

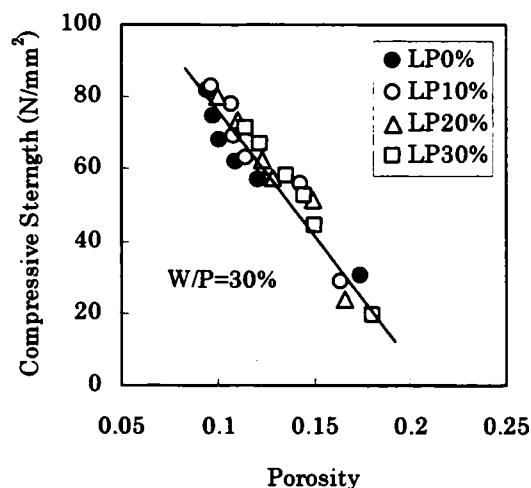


Fig. 6.4 Relationship between porosity of concrete and compressive strength

6.2.3 自己収縮ひずみに与える石灰石微粉末の影響

材齢 14 日までの自己収縮ひずみを Fig. 6.7 に、材齢 91 日までの自己収縮ひずみを Fig. 6.8 にそれぞれ示す。材齢 14 日までは、石灰石微粉末の混合により自己収縮ひずみは減少する傾向にあり、置換率が高いほど減少率も大きい。しかし、材齢 14 日以降の自己収縮ひずみをみると、置換率 0% については材齢 28 日以降のひずみの増加は小さいが、石灰石微粉末を混合した場合、材齢 28 日以降も長期にわたり収縮が継続していることがわかる。材齢 91 日における置換率 10% の場合の自己収縮ひずみは、置換率 0% のひずみを超えている。したがって、石灰石微粉末を混合することにより、初期材齢の自己収縮ひずみは減少するが、長期にわたり収縮が継続する傾向にあることがわかった。

割裂引張強度と自己収縮ひずみの関係を Fig. 6.9 に示す。石灰石微粉末を混合した場合、初期材齢に相当する領域においては、同一割裂引張強度に対するひずみが小さくなる傾向にある。一方、長期材齢に相当する領域においては、石灰石微粉末の置換率に関わらず両者の関係はほぼ等しくなった。Fig. 6.7 および Fig. 6.8 に示したように、初期材齢においては、石灰石微粉末の置換率に比例して自己収縮ひずみは減少するが、割裂引張強度は置換率 20% まではそれほど大きく低下しない。そのため、自己収縮ひずみが小さい領域においては、石灰石微粉末の混合により単位引張強度当たりの自己収縮ひずみが小さくなったものと考えられる。しかし、石灰石微粉末を混合した場合、長期にわたり自己収縮が継続するため、ひずみが大きい領域ではこの傾向は認められなくなる。

以上より、石灰石微粉末の混合により、初期材齢において、自己収縮に起因すると考えられるひび割れに対する抵抗性が向上する可能性があると考えられる。

ひび割れ抵抗性について議論するためには、クリープ特性を考慮する必要がある。しかし、

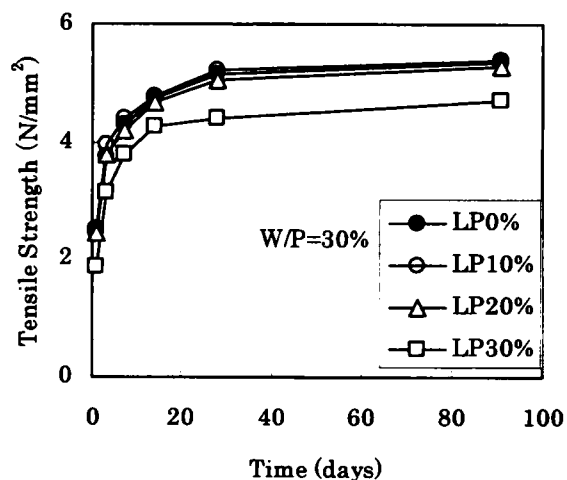


Fig. 6.5 Tensile strength of concrete versus time

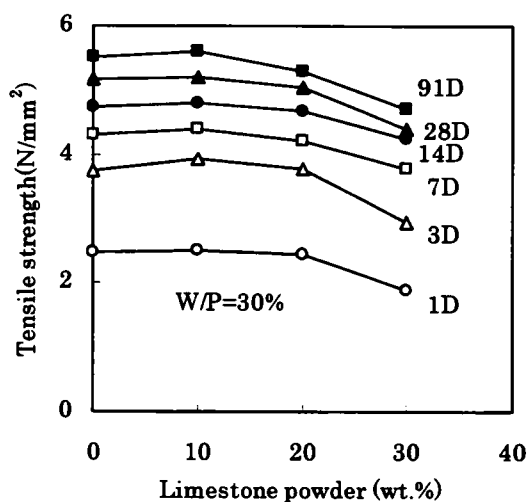


Fig. 6.6 Relationship between replacement ratio of limestone powder and tensile strength

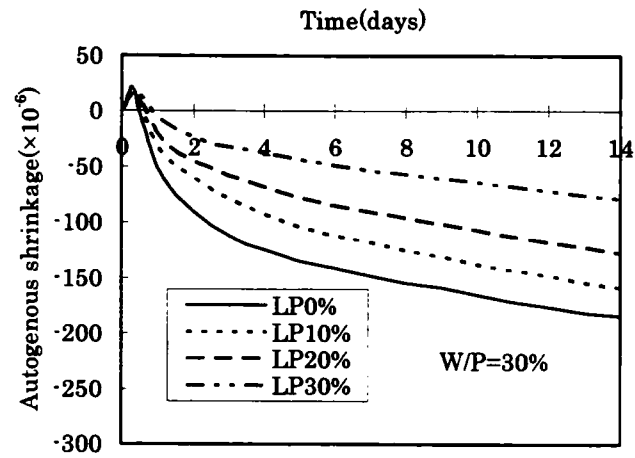


Fig. 6.7 Autogenous shrinkage of concrete versus time

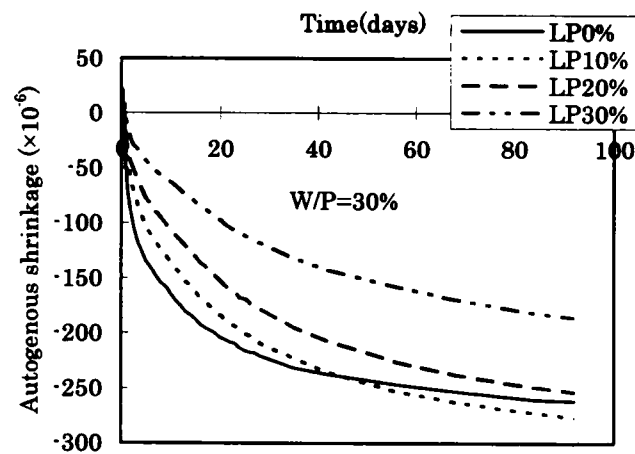


Fig. 6.8 Autogenous shrinkage of concrete versus time

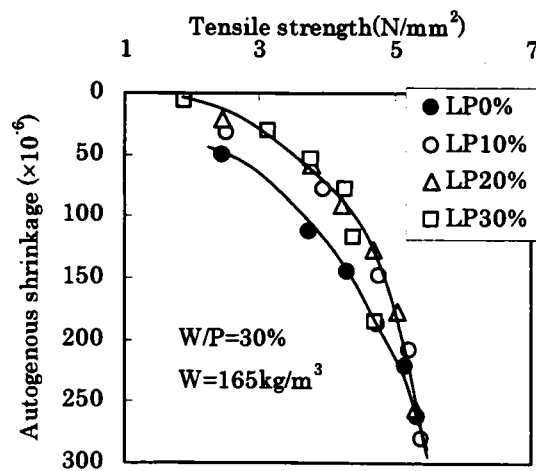


Fig. 6.9 Relationship between tensile strength and autogenous shrinkage

石灰石微粉末の混合がクリープ特性に与える影響については検討例が少なく²⁰⁾、ここでは厳密な議論は出来ない。拘束ひび割れ試験等による確認も含めて、今後より詳細な検討が必要であると考えられる。

6.2.4 自己収縮特性に与える空隙構造および水和特性の影響

自己収縮は、硬化体の自己乾燥の進行にともない増大する毛細管張力を駆動力として生じると考えられている^{7),8)}。すなわち、硬化体の空隙構造と自己乾燥状態の変化が重要となる。石灰石微粉末の混合による自己収縮特性の変化を、空隙構造および水和特性の変化から考察する。

a)空隙構造の影響

毛細管張力は、硬化体の空隙径が小さいほど大きくなる³⁰⁾。したがって、空隙の小径化により、自己収縮特性が変化するものと考えられる。筆者は、高強度コンクリートの自己収縮と空隙構造との関係を検討し、50nm以下の空隙構造の変化が自己収縮に影響を与えること、50nm以下の空隙の平均空隙径の小径化にともない自己収縮ひずみが増加する傾向にあることを示している³¹⁾。ここでも、50nm以下の空隙の平均空隙径を硬化体の緻密さを表す指標として用いることとする。

50nm以下の空隙の平均空隙径と自己収縮ひずみの関係を Fig. 6.10 に示す。石灰石微粉末の置換率に関わらず、空隙構造の小径化にともない自己収縮ひずみが増加している。

石灰石微粉末混合の有無に関わらず、毛細管

張力が自己収縮の駆動力となっているものと考えられる。同一空隙径における自己収縮ひずみは、石灰石微粉末置換率の増加にともない小さくなる傾向にあり、置換率30%の場合その傾向が顕著である。これは、自己乾燥状態の違いに起因しているものと推定される。平均空隙径が小さい領域においては、いずれの場合も、空隙の小径化はほとんど進行しないが、自己収縮は増加する傾向にある。石灰石微粉末を混合した場合、石灰石微粉末を混合しない場合に比べてその傾向が顕著に認められる。これは、Fig. 6.8 に示した長期にわたり継続する自己収縮に相当する。平均空隙径の変化が小さいにも関わらず自己収縮が増加していることから、毛細管空隙より微細な空隙の構造変化⁷⁾、水和生成物の変化³²⁾等に起因する収縮であると推定される。

b)水和特性の影響

結合水量の大小は、硬化体の乾燥状態をそのまま反映するものではない。しかし、同一単位

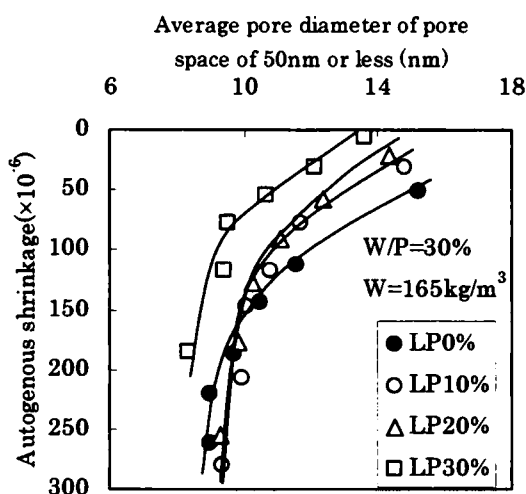


Fig. 6.10 Relationship between average pore diameter of pore space of 50nm or less and autogenous shrinkage of concrete

水量であり密封条件にある本研究の場合、結合水量が同じであれば、自由水の消費量も同じであり、硬化体に残っている水分もほぼ同様であると考えられる。すなわち、結合水量が同様であれば、同様な乾燥状態にあるものと推定できる³¹⁾。ここでは、結合水量を硬化体の自己乾燥進行の指標とし議論する。

材齢と結合水量の関係を Fig. 6.11 に示す。石灰石微粉末置換率 0% の場合、結合水量は材齢 14 日までに大きく増加し、それ以降はほとんど増加していない。石灰石微粉末を混合することにより、いずれの材齢においても結合水量は低下している。つまり、自己乾燥の進行が緩和されているものと推定される。また、石灰石微粉末を混合した場合、材齢 28 日以降もわずかながら結合水量が増加している。緩やかではあるが、長期にわたり自己乾燥が進行しているものと推定される。

ペーストの結合水量と自己収縮ひずみの関係を Fig. 6.12 に示す。石灰石微粉末混合の有無に関わらず、結合水量の増加、すなわち自己乾燥の進行にともない自己収縮が増加する傾向にあることがわかる。結合水量が約 17% 以下の領域においては、石灰石微粉末混合の有無に関わらず同一結合水量における収縮ひずみはほぼ同等である。すなわち、石灰石微粉末の混合による自己乾燥の低減が、初期材齢における自己収縮低減の一因となっているものと考えられる。これは、Fig. 6.10 に示した同一空隙径における自己収縮ひずみの違いが、自己乾燥状態の違い

に起因することを示唆している。結合水量が 17% を超える領域においては、置換率 0% の場合、結合水量の変化は小さく、自己収縮の増加も小さい。自己乾燥の進行が緩やかになり、自己収縮の増加も小さくなっているものと推定される。一方、石灰石微粉末を混合した場合、置換率 0% 同様に結合水量の変化は小さいが、置換率 0% の場合に比べて自己収縮の増加割合が大きい傾向にある。自己乾燥の進行は緩やかになっているが、自己収縮は継続しているものと推定さ

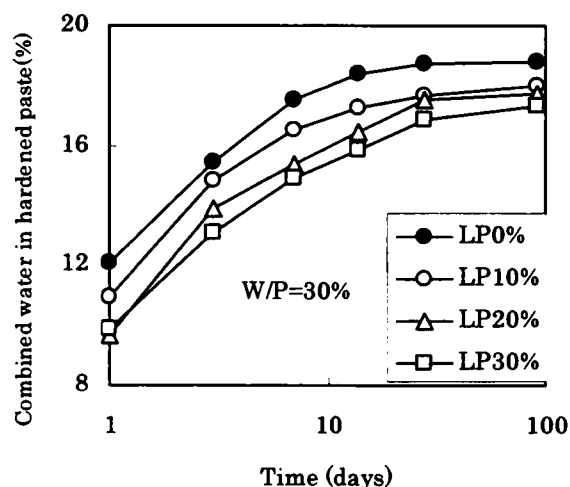


Fig. 6.11 Combined water in hardened paste versus time

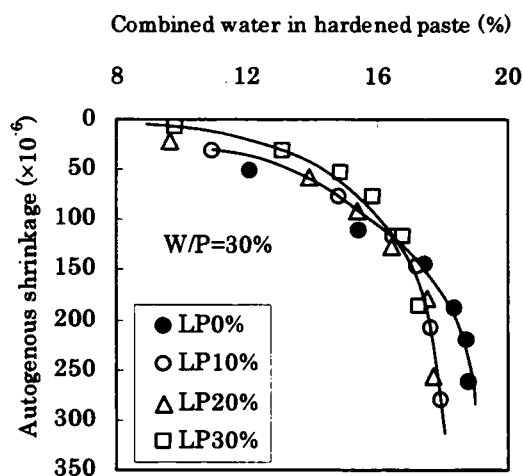


Fig. 6.12 Relationship between combined water in hardened paste and autogenous shrinkage of concrete

れる。これは、Fig. 6.8 に示した長期にわたり継続する自己収縮に相当する。この傾向は、長期材齢における自己収縮の増加と Fig. 6.11 に示した長期にわたり緩やかに進行する水和反応との関連を示唆するものと推定される。

石灰石微粉末は、セメント中の C_3A と反応しカルシウムカーボネートを生成することが示されている^{33),34),35)}。カルシウムモノカーボネートの挙動を Fig. 6.13 に示す。石灰石微粉末を混合した場合、材齢 14 日以降、カルシウムモノカーボネートの生成が認められる。すでに推定されているように、石灰石微粉末の反応はセメント中のセッコウが消費された後、長期にわたり緩やかに進行する³⁴⁾。

Fig. 6.13 の結果は、長期にわたり石灰石微粉末の反応が継続していることを示すものと考えられる。したがって、Fig. 6.11 で示した長期材齢における結合水量の微増は、石灰石微粉末の反応に起因するものと推定される。

なお、 C_3A の反応生成物として $C_4A \cdot 13H_2O$ ($C_3A \cdot Ca(OH)_2 \cdot 12H_2O$) も考えられるが、本研究では確認されなかった。セッコウを添加したポルトランドセメントの水和反応における AFm 相はモノサルフェート ($C_3A \cdot CaSO_4 \cdot 12H_2O$) が生成するため、 $C_4A \cdot 13H_2O$ の生成は非常に難しいと考えられる^{36),37)}。

硬化体の収縮機構については、毛細管張力以外に分離力、層間水の移動等の影響についても指摘されている⁷⁾。これらの機構による収縮は、水和生成物の構造変化および微量な水分変化の影響を受けると考えられる。石灰石微粉末と C_3A との反応が硬化体の自己収縮特性に与える影響は明らかではないが、反応時期と自己収縮が継続する時期とが一致していることから、長期に継続する自己収縮の一因として考慮する必要があるものと考えられる。

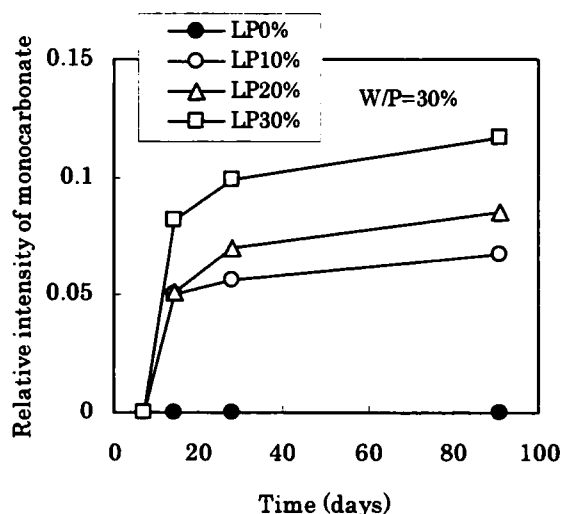


Fig. 6.13 Relative intensity of monocarbonate in hardened paste versus time

6.3 高炉スラグ微粉末を使用した粉体系高流動コンクリートの自己収縮特性に与える石灰石微粉末の影響

6.3.1 実験概要

高炉スラグ微粉末を使用した高流動コンクリートの自己収縮特性に与える石灰石微粉末の影響を検討し、自己収縮の低減効果を把握する。また、空隙構造および水和生成物から石灰石微粉末が自己収縮特性に与える影響について考察を加える。

a) 使用材料

セメントと石灰石微粉末は、6.2 節と同一のものを使用した。

高炉スラグ微粉末は、4.7 節と同一のものを使用した。

混和剤は、3.2 節と同一の PC を使用した。

細骨材および粗骨材は、6.2 節と同一のものを使用した。

水は、上水道水を使用した。

b) 石灰石微粉末の添加量

石灰石微粉末は、高炉スラグ微粉末と石灰石微粉末との合計質量に対する添加率が内割で 20 および 60%となるよう添加した。

c) コンクリートの配合

コンクリートの配合を Table 6.3 に示す。また、各配合のフレッシュコンクリートの試験結果を Table 6.4 に示す。高炉スラグ微粉末の混合率は、粉体材料の合計質量に対して 50%とした。石灰石微粉末を添加した場合は、高炉スラグ微粉末と石灰石微粉末との合計質量が粉体材料中の 50%となるように混合した。

d) 割裂引張強度

6.2 節と同一とした。ただし、試験材齢は、1、3、7、28 および 91 日とした。

Table 6.4 Properties of fresh concrete

Symbol	Slump flow (cm)	Air content (%)
OPC	63.0	3.5
LP0%	67.0	3.5
LP20%	66.0	3.5
LP60%	66.0	3.0

Table 6.3 Mix proportions of concrete

Symbol	Slump flow (cm)	Air content (%)	W/P (%)	s/a (%)	Unit content (kg/m ³)						
					W	C	Slag	LP	S	G	PC
OPC	65±5	3.0±1.0	33	50.0	165	500	—	—	833	880	7.50
LP0%				49.4		250	250	—	816		7.50
LP20%				49.3			200	50	813		7.00
LP60%				49.1			100	150	806		5.50

Note P: powder (cement +slag+ limestone powder), LP: limestone powder,

PC: Polycarboxylate-based Superplasticizers

e)自己収縮ひずみ

6.2 節と同一の方法により測定した。

f)空隙構造

6.2 節と同一の方法により測定した。ただし、ゲル空隙量も算出した。

g)ペースト硬化体による水和物の観察

ペースト硬化体により結合水量の測定および粉末 X 線回折による水和物の評価を行った。ペーストの水粉体比は 0.33、高性能 AE 減水剤の添加量は粉体質量の 1.0%とした。石灰石微粉末の添加量は、コンクリート試験に準じた。ホバート型ミキサにより 3 分間練り混ぜた後、プラスチック容器により 20℃密封養生を行った。所定の材齢において、硬化体を粉砕し、4.2 節と同一の方法により乾燥処理を行い¹¹⁾、以下の通り測定を行った。なお、測定材齢は割裂引張強度試験と同一とした。

結合水量は、熱分析 700℃までの加熱減量を結合水量として求めた。水和物の評価は、6.2 節と同一の方法によった。

6.3.2 自己収縮ひずみに与える石灰石微粉末添加量の影響

材齢 14 日までの自己収縮ひずみを Fig. 6.14 に、材齢 91 日までの自己収縮ひずみを Fig. 6.15 にそれぞれ示す。

LP0%の場合、材齢 2 日近辺で OPC よりも自己収縮ひずみが大きくなり、材齢 14 日まで自己収縮ひずみは増加し続けている。高炉スラグ微粉末を使用することにより、初期の自己収縮が増大することは既に示されており^{9),10)}、本研究の結果も同様の傾向である。材齢 14 日以降の自己収縮ひずみの増加はわずかであるが、材齢 91 日においても OPC に比べて 50×10^{-6} 程度自己収縮ひずみが大きくなっている。

高炉スラグ微粉末に石灰石微粉末を 20%内割添加した LP20%の場合、材齢 14 日付近までは、LP0%に比べて自己収縮ひずみが減少している。しかし、材齢 14 日以降は、LP0%の自己収縮の増加が緩やかになるのに対し、LP20%は長期にわたり自己収縮が継続する傾向を示しており、材齢 91 日の自己収縮ひずみは LP0%に比べて約 100×10^{-6} 大きくなっている。長期にわたり自己収縮が継続する傾向は、6.2 節で示した普通ポルトランドセメントに石灰石微粉末を内割添加した高流動コンクリートの場合と類似している。しかし、石灰石微粉末無添加に対する自己収縮ひずみの増加量は、普通ポルトランドセメントに添加した場合より大きくなる傾向を示した。高炉スラグ微粉末に石灰石微粉末を 60%内割添加した LP60%では、LP0%あるいは OPC に比べて初期の自己収縮ひずみが大幅に減少していることがわかる。しかし、LP20%の場合と同様に、長期にわたり自己収縮が継続する傾向にあり、材齢 91 日における自己収縮ひずみは LP0%とほぼ同等になっている。

石灰石微粉末を高炉スラグ微粉末の内割添加することにより、初期材齢において自己収縮の低減効果が認められた。しかし、石灰石微粉末無添加に比べて長期にわたり自己収縮が継続す

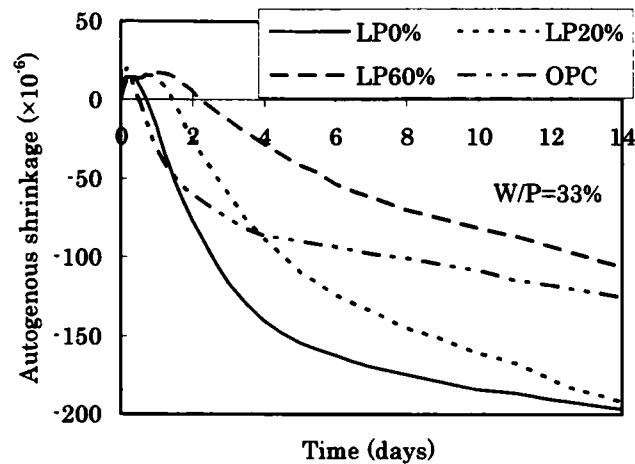


Fig. 6.14 Autogenous shrinkage of concrete with limestone powder versus time

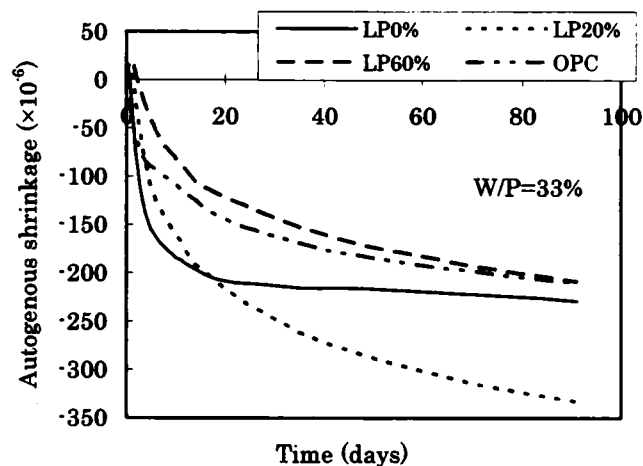


Fig. 6.15 Autoegnous shrinkage of concrete with limestone powder versus time

る傾向にあり、添加率 20%の場合は自己収縮の大幅な増大が認められた。長期材齢において自己収縮の増大が認められることから、石灰石微粉末の少量添加は好ましくないと考えられる。

石灰石微粉末を使用した高流動コンクリートの自己収縮に関する報告例では、結合材を含む粉体材料に対する混合率が内割で 30~50%の場合が多い^{19),20)}。この場合、石灰石微粉末を混合しない場合に比べて、自己収縮の低減やひび割れ抵抗性の向上が認められている。本研究では、LP60%がこの領域に相当する。本研究の LP20%は、粉体材料全体に対する内割混合率が 10%であり、従来の報告例に比べて石灰石微粉末の混合率が少ない領域での検討となっている。石灰石微粉末を内割混合率 10%程度の領域で使用した場合、混合率が多い場合に比べて長期材齢における自己収縮の挙動が異なり、ひずみの増加が顕著になったものと考えられる。

6.3.3 割裂引張強度と自己収縮ひずみの関係

a) 割裂引張強度に与える石灰石微粉末の影響

材齢と割裂引張強度の関係を Fig. 6.16 に示す。高炉スラグ微粉末を混合することにより、OPC に比べて初期の強度が低下し、長期の強度が向上する傾向にある。材齢 3 日までは、石灰石微粉末添加による引張強度の顕著な変化は認められない。しかし、材齢 7 日以降は、石灰石微粉末の添加による引張強度の低下が認められ、LP60%においてその傾向が顕著であった。これは、6.2 節の結果と類似している。高炉スラグ微粉末を混合することにより長期強度は増大するが、石灰石微粉末を高炉スラグ微粉末の内割添加としているため、特に長期材齢において石灰石微粉末添加による強度発現性の低下が顕著になったものと考えられる。

b) 割裂引張強度と自己収縮ひずみの関係

割裂引張強度と自己収縮ひずみの関係を Fig. 6.17 に示す。LP20%は、材齢 7 日までの初期材齢に相当する領域においては、石灰石微粉末無添加の場合と同等の関係にあるが、長期材齢に相当する領域においては、LP0%に比べて同一引張強度における自己収縮ひずみが著しく大きくなる傾向を示している。これは、長期材齢において、LP20%は LP0%に比べて自己収縮ひずみが著しく増大すること、わずかではあるが割裂引張強度が低下する傾向にあることを反映している。LP60%では、初期材齢に相当する領域では、OPC および LP0%に比べて同一引張強度における自己収縮ひずみが小さくなっている。しかし、長期材齢に相当する領域では OPC および LP0%に比べて同一引張強度における自己収縮ひずみがやや大きくなっている。これも、LP20%同様、長期にわたり自己収縮が継続すること、ならびに割裂引張強度の低下によるものである。

石灰石微粉末を高炉スラグ微粉末の内割で 60%程度添加することにより、初期材齢において単位引張強度当たりの自己収縮ひずみが小さくなった。しかし、添加率が 20%程度の場合は、

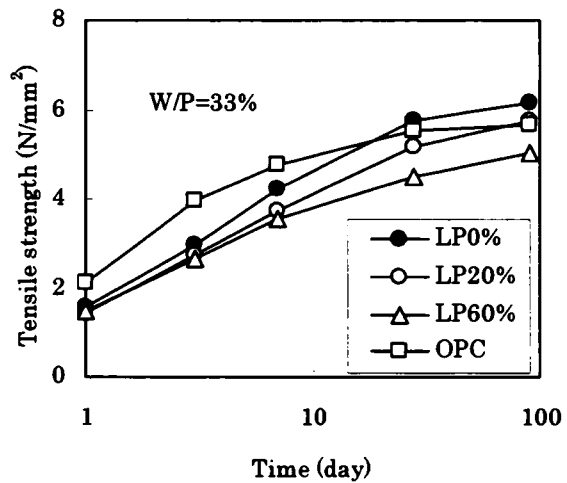


Fig. 6.16 Tensile strength of concrete with limestone powder versus time

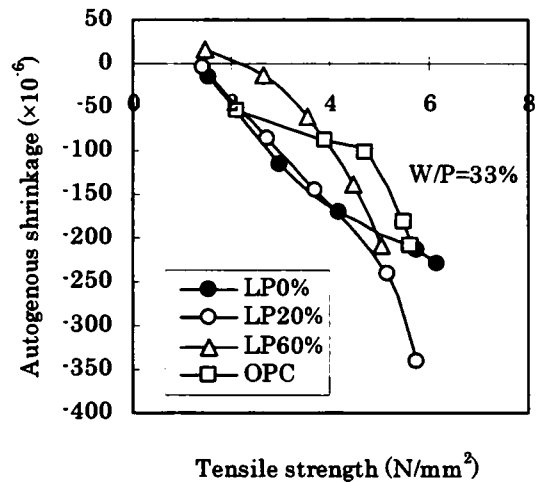


Fig. 6.17 Relationship between tensile strength and autogenous shrinkage of concrete with limestone powder

単位引張強度当たりの自己収縮ひずみの減少は認められなかった。また、長期材齢においては、石灰石微粉末の添加率に関わらず単位引張強度当たりの自己収縮ひずみは増加する傾向にあり、添加率が少ない場合に著しい増加を示した。自己収縮に起因するひび割れへの抵抗性の観点からは、高炉スラグ微粉末への石灰石微粉末の少量添加は好ましくないものと推定される。ただし、ひび割れ抵抗性の評価には、拘束ひび割れ試験やクリープ特性を考慮した議論が必要である。石灰石微粉末を添加した場合についても、今後より詳細な検討が必要であると考えられる。

6.3.4 自己収縮特性に与える空隙構造および水和特性の影響

石灰石微粉末が自己収縮特性に与える影響を、硬化体の空隙構造および水和特性の変化から考察する。

a) 結合水量の影響

6.2.4 項と同様に、ペーストの結合水量を硬化体の自己乾燥進行の指標とする。

材齢とペーストの結合水量の関係を Fig. 6.18 に示す。LP20%は、材齢 7 日までは LP0% に比べて結合水量が小さいが、7 日以降は LP0% に比べて結合水量が大きくなっている。材齢 28 日から 91 日にかけての増加率も、わずかなではあるが LP0% に比べて大きくなる傾向を示している。LP60%は、材齢の経過にともなう結合水量の変化は LP20% とほぼ同様の傾向を示しているが、各材齢における結合水量はわずかなではあるが LP20% に比べて少なくなっている。石灰石微粉末を添加することにより、わずかなではあるが初期材齢における自己乾燥の進行が緩和されるものと考えられる。これは、自己乾燥の緩和が初期材齢における石灰石微粉末の添加による自己収縮の低減の要因となっていることを示唆している。また、石灰石微粉末無添加の場合に比べて、緩やかではあるが長期にわたり自己乾燥が継続するものと推定される。

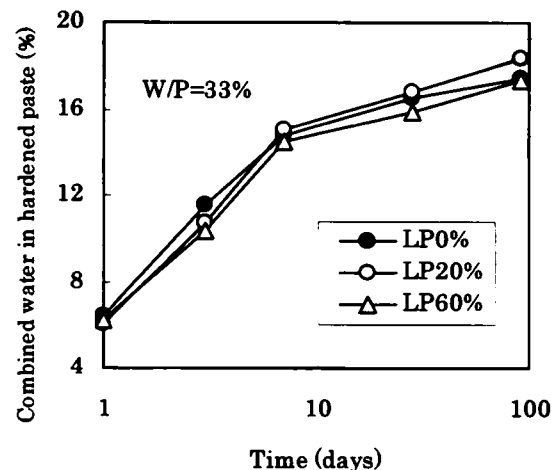


Fig. 6.18 Combined water in hardened paste with limestone powder versus time

ペーストの結合水量と自己収縮ひずみの関係を Fig. 6.19 に示す。石灰石微粉末添加の有無に関わらず、結合水量の増加、すなわち自己乾燥の進行にともない自己収縮が増加する傾向にあることがわかる。LP20%は、結合水量が約 15%以下の領域においては、同一結合水量における自己収縮ひずみは、LP0%とほぼ同等である。これは、材齢 7 日までの初期材齢に相当する領域である。しかし、結合水量が 15%を超える領域においては、LP20%のみ結合水量のわずかな変化に対して自己収縮ひずみが著しく増加している。これは、Fig. 6.15 に示した長期材

齢における自己収縮の増大に相当する。ここでは、自己乾燥の進行は緩やかになっているが、自己収縮の増大は継続しているものと考えられる。

LP60%は、結合水量が約 15%以下の領域においては、LP0%および LP20%よりも同一結合水量における自己収縮ひずみが小さくなっている。Fig. 6.18 に示したように、初期材齢において自己乾燥が緩和される傾向にあるので、自己乾燥の緩和が LP60%の自己収縮低減の一因になっているものと考えられるが、Fig. 6.19 の関係から、自己乾燥の緩和だけでなく、空隙構造の変化も影響を与えていると考えられる。結合水量が 15%を超える領域では、LP20%と同様に結合水量のわずかな変化に対して自己収縮ひずみが著しく増加している。

石灰石微粉末の添加による初期材齢における自己収縮の低減効果は、自己乾燥の緩和を一因とするものと考えられる。しかし、LP60%については、空隙構造の変化についても考慮する必要があると考えられる。

b)空隙構造の影響

6.2.4 項と同様に、50nm 以下の空隙の平均空隙径を硬化体の緻密さを表す指標として用いる。材齢と 50nm 以下の空隙の平均空隙径の関係を Fig. 6.20 に示す。LP20%は、いずれの材齢についても LP0%とほぼ同等の平均空隙径となっている。LP60%は、材齢 3 日以降、いずれの材齢においても LP0%に比べて平均空隙径が大きい傾向にある。これは、LP60%における自己収縮の低減効果が、石灰石微粉末の添加による硬化体の緻密化の緩和に起因することを示唆している。50nm 以下の空隙の平均空隙径と自己収縮ひずみとの関係を Fig. 6.21 に示す。石灰石微粉末の添加量に関わらず、空隙構造の小径化にともない自己収縮ひずみが増加している。石灰石微粉末添加の有無に関わらず、毛細管張力が自己収縮の駆動力となっているものと考えられる。同一空隙径における自己収縮ひずみは、平均空隙径が約 10nm 以上の領域では石灰石

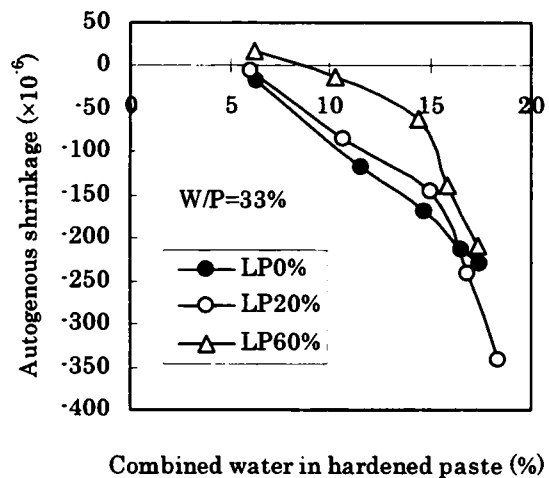


Fig. 6.19 Relationship between combined water in hardened paste and autogenous shrinkage of concrete with limestone powder

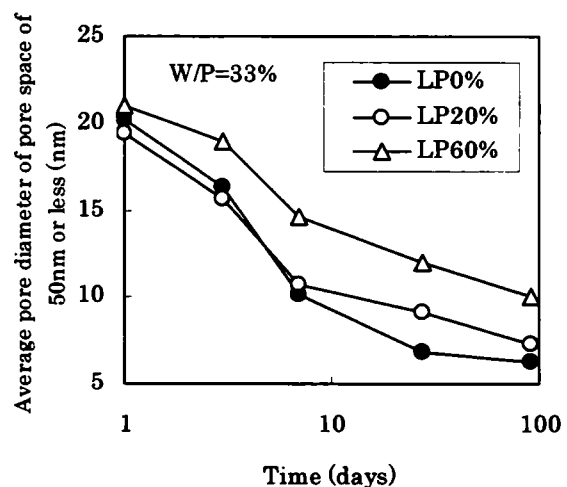


Fig. 6.20 Average pore diameter of pore space of 50nm or less versus time

微粉末添加の有無に関わらずほぼ同等であるが、平均空隙径が小さい領域においては、石灰石微粉末を添加した場合、無添加に比べて同一空隙径における自己収縮ひずみが著しく増加する傾向にある。これは、Fig. 6.15 に示した長期にわたり継続する自己収縮に相当するものである。平均空隙径の変化が小さいにも関わらず自己収縮ひずみが増加していることから、毛細管空隙より微細な空隙の構造変化^{10),30)}、水和生成物の変化³²⁾等に起因する収縮についても考慮する必要があると推定される。

材齢とゲル空隙量の関係を Fig. 6.22 に示す。ゲル空隙は空隙径 3~6 nm の範囲の空隙とした¹⁰⁾。石灰石微粉末の添加により自己収縮が増大する長期材齢において、ゲル空隙量の増大は認められない。筆者は、シリカフュームを混合した高強度コンクリートにおいて観察された長期材齢における自己収縮の増大について、ゲル空隙量の増加の影響を受け生じるものと推定した³¹⁾。本研究では、石灰石微粉末の添加によりゲル空隙量はわずかなはあるが減少する傾向にあることから、ゲル空隙の挙動から長期材齢における自己収縮の増大について議論することは難しいと思われる。

c) 石灰石微粉末の反応と自己収縮の関係

Fig. 6.22 に示したように、長期材齢においては C-S-H の生成によるものと考えられるゲル空隙量に大きな変化が認められないことから、C-S-H 以外の水和生成物の挙動について検討する必要があると考えられる。石灰石微粉末は、セメント中の C_3A と反応しカルシウムカーボネートを生成することが示されている^{33),34),35)}。石灰石微粉末添加により自己収縮が増大していることから、石灰石微粉末の反応が影響を与えているものと推定される。ここでは、ペースト硬化体においてカルシウムモノカーボネート ($C_3A \cdot CaCO_3 \cdot 11H_2O$) の挙動を検

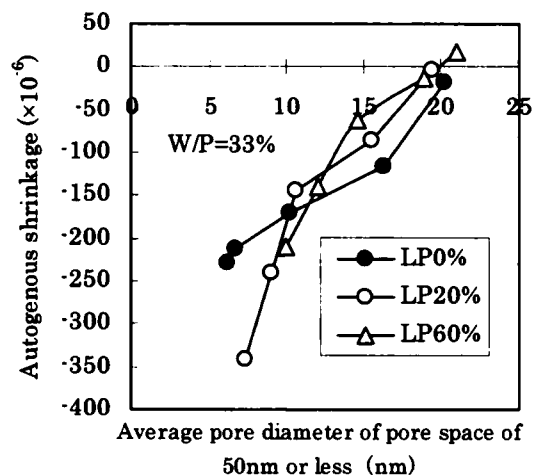


Fig. 6.21 Relationship between average pore diameter of pore space of 50nm or less and autogenous shrinkage of concrete

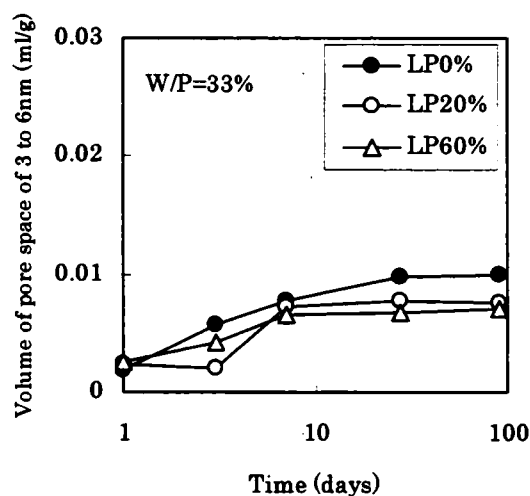


Fig. 6.22 Volume of pore space of 3 to 6nm in hardened concrete with limestone powder versus time

討し、自己収縮特性との関連について考察する。

材齢とカルシウムモノカーボネートの XRD による相対積分強度比との関係を Fig. 6.23 に示す。石灰石微粉末を添加することにより、無添加の場合には認められないカルシウムモノカーボネートの生成が認められる。LP20%では材齢 7 日から、LP60%では材齢 3 日から生成を開始しており、いずれの場合も材齢 91 日まで生成は継続している。すでに推定されているように、石灰石微粉末の反応は、セメント中のセッコウが消費された後、長期にわたり緩やかに進行する³⁴⁾。Fig. 6.23 の結果は、普通ポルトランドセメント - 高炉スラグ微粉末 - 石灰石微粉末混合系においても、石灰石微粉末の反応が長期

にわたり継続していることを示すものである。これより、石灰石微粉末の反応が、Fig. 6.18 に示した長期材齢における結合水量の微増の要因になっているものと考えられる。したがって、石灰石微粉末を添加した場合に認められる長期材齢における自己収縮の増加は、石灰石微粉末の反応にともなう自己乾燥の進行により生じるものと推定される。これは、6.2 節の普通ポルトランドセメントに石灰石微粉末を内割添加した場合の検討結果と同様の傾向である。ただし、Fig. 6.20 および Fig. 6.21 の考察で述べたように、長期材齢における自己収縮の増加については、毛細管張力による収縮以外の要因についても考慮する必要があると考えられる。

セメント系硬化体の収縮機構については、毛細管張力以外に分離力、層間水の移動等の影響についても指摘されている³⁰⁾。これらの機構による収縮は、水和生成物の構造変化および微量な水分変化の影響を受けると考えられる。長期材齢における結合水量の増加は初期材齢に比べて微量であること、石灰石微粉末の水和反応による水分の消費量はセメントあるいは高炉スラグ微粉末の水和による消費量に比べて微量であると考えられることから、長期材齢における自己収縮の増加の機構においては、上述したような毛細管張力による収縮以外の要因についても考慮する必要があると推定される。

石灰石微粉末の水和反応が長期材齢における自己収縮増加の要因であると推定したが、石灰石微粉末とセメント中の C_3A との反応により生成するカルシウムモノカーボネートについては、硬化体の収縮を補償するとの指摘もなされているので³⁸⁾、今後詳細な検討が必要である。さらに、石灰石微粉末添加による長期材齢における自己収縮ひずみの増加量は、6.2 節で示した普通ポルトランドセメント - 石灰石微粉末系よりも、普通ポルトランドセメント - 高炉スラグ微粉末 - 石灰石微粉末系の方が大きくなる傾向を示したことから、石灰石微粉末と高炉スラグ微粉末との反応性についても検討する必要があると考える。

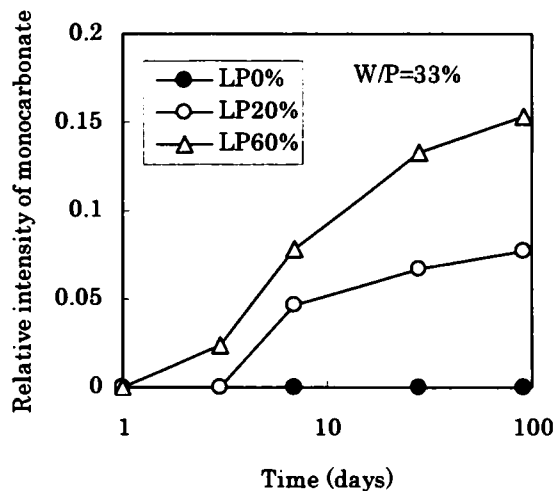


Fig. 6.23 Relative intensity of monocarbonate in hardened paste with limestone powder versus time

6.4 高炉スラグ微粉末を使用した粉体系高流動コンクリートの自己収縮特性に与えるセッコウの影響

6.4.1 実験概要

高炉スラグ微粉末を使用した高流動コンクリートの自己収縮特性に与えるセッコウの影響を検討し、自己収縮の低減効果を把握する。また、空隙構造および水和生成物からセッコウが自己収縮特性に与える影響について考察を加える。

a)使用材料

セメントは、6.2 節と同一のものを使用した。

高炉スラグ微粉末は、4.7 節と同一のものを使用した。

セッコウは、試薬の二水セッコウをブレン比表面積 6050cm²/g に粉砕したものを使用した。密度は 2.32 g/cm³ であった。

混和剤は、3.2 節と同一の PC を使用した。

細骨材および粗骨材は、6.2 節と同一のものを使用した。

水は、上水道水を使用した。

b)セッコウの添加量

セッコウは、高炉スラグ微粉末とセッコウとの合計質量に対して内割で SO₃ 量が 2.0、3.5 および 5.0% となるように添加した。

c)コンクリートの配合

コンクリートの配合を Table 6.5 に示す。また、各配合のフレッシュコンクリートの試験結果を Table 6.6 に示す。高炉スラグ微粉末の混合率は、粉体材料の合計質量に対して 50% とした。セッコウを添加した場合は、高炉スラグ微粉末とセッコウとの合計質量が粉体材料中の 50% となるように混合した。

Table 6.6 Properties of fresh concrete

Symbol	Slump flow (cm)	Air content (%)
OPC	63.0	3.5
Gyp0%	67.0	3.5
Gyp2.0%	65.0	3.5
Gyp3.5%	64.5	3.5
Gyp5.0%	64.5	3.8

d)割裂引張強度

6.3 節と同一とした。

Table 6.5 Mix proportions of concrete

Symbol	Slump flow (cm)	Air content (%)	W/B (%)	s/a (%)	Unit content (kg/m ³)					
					W	C	Slag	S	G	PC
OPC	65 ± 5	3.0 ± 1.0	33	50.0	165	500	—	833	880	7.50
Gyp0%				49.4				816		7.50
Gyp2.0%				49.4				813		7.75
Gyp3.5%				49.3				813		7.75
Gyp5.0%				49.3				811		7.75

Note Symbol: amount of gypsum in slag, B: binder, PC: Polycarboxylate-based Superplasticizers

e)自己収縮ひずみ

6.2 節と同一の方法により測定した。

f)空隙構造

6.2 節と同一の方法により測定した。ただし、毛細管空隙量も算出した。

g)ペースト硬化体による水和物の観察

6.2 節と同一とした。ただし、結合水量は、熱質量分析 700℃までの加熱減量から二水セッコウの結合水として初めから固相中に存在していた水分の脱水による減量を差し引いたものを結合水量として求めた^{39),40)}。セッコウの添加量は、コンクリート試験に準じた。

6.4.2 自己収縮ひずみに与えるセッコウ添加量の影響

材齢 4 日までの自己収縮ひずみを Fig. 6.24 に、材齢 14 日までの自己収縮ひずみを Fig. 6.25 に、材齢 91 日までの自己収縮ひずみを Fig. 6.26 にそれぞれ示す。なお、Gyp0%は、6.3 節の LP0%と同一である。

Gyp2.0%は、Gyp0%に比べて材齢 1 日以前の膨張量が大きくなる傾向にある。しかし、収縮に転じてからは Gyp0%と同様に自己収縮ひずみが増加する傾向にある。Gyp3.5%では、材齢 1 日まで膨張が継続しており、最大の膨張ひずみは Gyp2.0%の約 2 倍である。材齢 1 日以降は収縮に転じており、材齢 6 日近辺で OPC より自己収縮ひずみが大きくなっている。その後も自己収縮は継続しており、材齢 14 日の時点では Gyp0%に比べて収縮ひずみは小さくなっているものの、材齢 40 日近辺でほぼ同等のひずみとなっている。セッコウ添加量をさらに増やした Gyp5.0%では、材齢 3 日までは Gyp3.5%とほぼ同様の挙動を示している。材齢 3 日以降は、Gyp3.5%に比べて自己収縮ひずみの増加が小さい傾向にあり、材齢 91 日においても Gyp0%に比べて約 100×10^{-6} 、OPC と比べても約 50×10^{-6} 、自己収縮ひずみが減少していることがわかる。

セッコウ添加量が SO_3 量換算 2.0%では、自己収縮の低減効果は認められなかったが、3.5%まで添加量を増やすと、材齢 7 日近辺までは、セッコウ無添加の場合に比べて自己収縮が低減する傾向にあった。さらに、5.0%まで添加量を増やすと、長期材齢においても自己収縮の低減効果が認められ、高炉スラグ微粉末を混合しない場合よりも自己収縮ひずみが小さくなった。高炉スラグ微粉末に一定量以上のセッコウを添加することにより、高炉スラグ微粉末による自己収縮の増大を抑制することができるものと考えられる。

6.4.3 割裂引張強度と自己収縮ひずみの関係

以下の検討は、自己収縮の低減効果が認められた Gyp3.5%ならびに Gyp5.0%を中心に行なう。

a)割裂引張強度に与えるセッコウの影響

材齢と割裂引張強度の関係を Fig. 6.27 に示す。高炉スラグ微粉末を混合することにより、

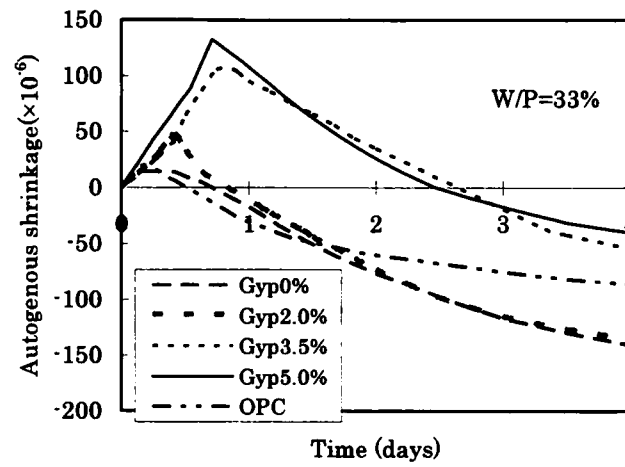


Fig. 6.24 Autogenous shrinkage of concrete with gypsum versus time

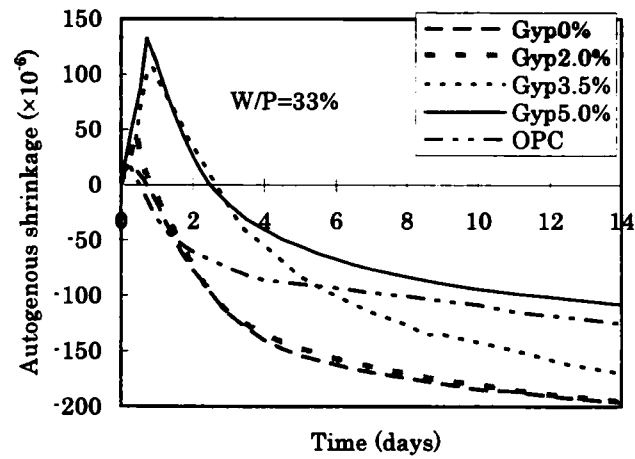


Fig. 6.25 Autogenous shrinkage of concrete with gypsum versus time

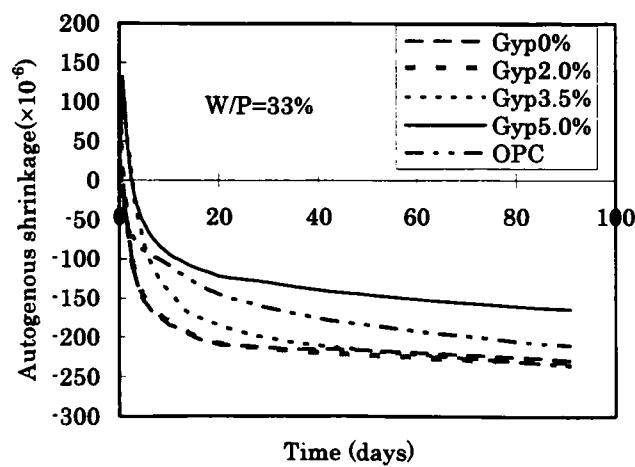


Fig. 6.26 Autogenous shrinkage of concrete with gypsum versus time

OPC に比べて初期の強度が低下し、長期の強度が向上する傾向にある。セッコウ添加量の影響をみると、Gyp5.0%の場合、長期強度がGyp0%に比べてわずかに低下する傾向にあるが、その他の場合は大きな変化は認められない。高炉スラグ微粉末に添加されたセッコウが、割裂引張強度に与える影響は小さいものと考えられる。

b) 割裂引張強度と自己収縮ひずみの関係

割裂引張強度と自己収縮ひずみの関係を Fig. 6.28 に示す。Gyp0%は、材齢 7 日までの初期材齢に相当する領域において、OPC に比べて同一割裂引張強度に対する自己収縮ひずみが大きくなる傾向にある。Gyp3.5%は、初期材齢に相当する領域においては、同一割裂引張強度に対するひずみが Gyp0%および OPC に比べて小さくなっている。しかし、長期材齢に相当する領域では、OPC とほぼ同等の値を示している。Gyp5.0%では、初期材齢だけでなく、長期材齢に相当する領域においても、OPC に比べて同一割裂引張強度に対するひずみが小さくなる傾向にある。

高炉スラグ微粉末に一定量以上のセッコウを添加することにより、自己収縮ひずみの増大を抑制できるだけでなく、単位引張強度当たりの自己収縮ひずみも小さくなるものと考えられる。セッコウ添加量を SO_3 量換算で 5.0%程度まで増加すると、長期にわたり単位引張強度当たりの自己収縮ひずみが小さくなる。この傾向から、一定量以上のセッコウを添加することにより、自己収縮に起因するひび割れに対する抵抗性が向上する可能性があるものと考えられる。ただし、石灰石微粉末添加の影響に関する議論と同様に、拘束ひび割れ試験による確認やクリープ特性を考慮した解析が必要である。

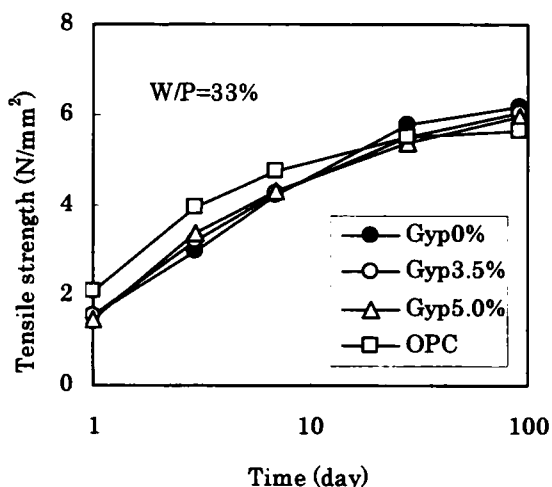


Fig. 6.27 Tensile strength of concrete versus time

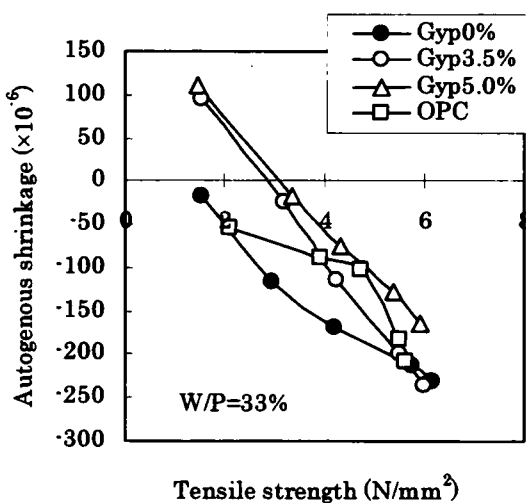


Fig. 6.28 Relationship between tensile strength and autogenous shrinkage of concrete with gypsum

6.4.4 自己収縮特性に与える空隙構造および水和特性の影響

高炉スラグ微粉末に添加したセッコウが自己収縮特性に与える影響について、空隙構造および水和特性の変化から考察する。

a) 結合水量の影響

6.2 節と同様に、結合水量を硬化体の自己乾燥進行の指標として議論する。

材齢と結合水量の関係を Fig. 6.29 に示す。セッコウ添加の有無に関わらず、いずれの材齢においても結合水量はほぼ同等となっている。SO₃ 量換算で 5.0% 程度までの添加量であれば、セッコウの添加は結合水量に大きな影響を与えないと考えられる。すなわち、セッコウは自己乾燥の進行に大きな影響を与えないものと推定される。

結合水量と自己収縮ひずみの関係を Fig. 6.30 に示す。セッコウ添加の有無に関わらず、結合水量の増加にともない自己収縮ひずみが増加する傾向にある。いずれの場合も、自己乾燥の進行にともない、自己収縮ひずみが増大しているものと推定される。しかし、同一結合水量における自己収縮ひずみは、セッコウの添加量により異なっている。Gyp3.5%は、結合水量が小さい領域において、同一結合水量における自己収縮ひずみが Gyp0% に比べて小さくなっている。結合水量 6% 近辺においては、同一結合水量であっても、Gyp0% の場合は収縮側にあるが、Gyp3.5% では膨張側にある。Gyp5.0% では、結合水量の挙動は Gyp0% とほぼ同等であったが、全てのポイントにおいて Gyp0% に比べて自己収縮ひずみが小さくなっている。

以上より、高炉スラグ微粉末に添加したセッコウは、結合水量すなわち自己乾燥状態に大きな影響を与えないに関わらず、自己収縮特性を大きく変化させていることがわかる。すなわち、セッコウが自己収縮特性に与える影響を、自己乾燥状態の変化から説明することは困

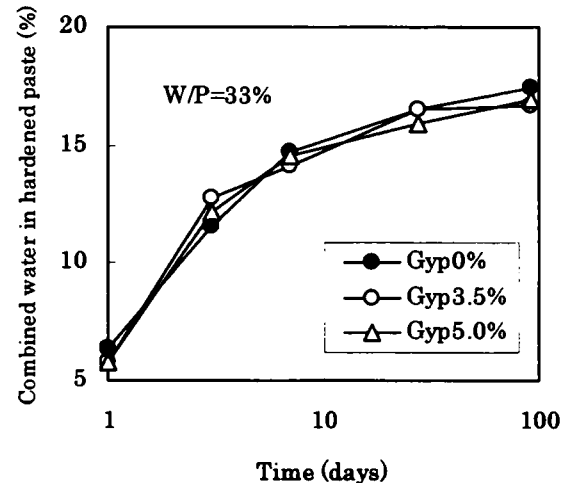


Fig. 6.29 Combined water in hardened paste with gypsum versus time

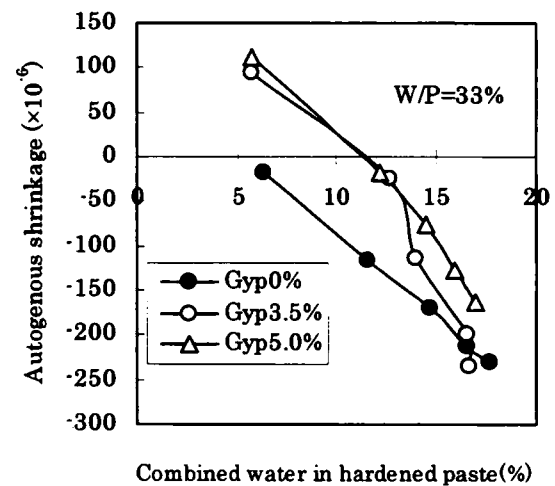


Fig. 6.30 Relationship between combined water in hardened paste and autogenous shrinkage of concrete with gypsum

難であると考えられる。

b) 空隙構造の影響

6.2 節と同様に、50nm 以下の空隙の平均空隙径を硬化体の緻密さを表す指標として用いることとする。

50nm 以下の空隙の平均空隙径と自己収縮ひずみとの関係を Fig. 6.31 に示す。いずれの配合についても、空隙径の減少にともない自己収縮ひずみが増加する傾向にある。セッコウ添加の有無に関わらず、空隙の小径化による毛細管張力の増加が自己収縮増大の要因となっているものと推定される。しかし、同一平均空隙径における自己収縮ひずみは、セッコウ添加の方がセッコウ無添加の場合に比べて小さくなっている。50 nm 以下の平均空隙径のみからセッコウ添加による自己収縮特性の変化を説明することは困難であると考えられる。Fig.

6.31 の結果から、平均空隙径だけでなく、空隙量や空隙径分布の変化についても検討する必要があるものと推定された。

高炉スラグ微粉末を混合した系では、C-S-H に相当すると考えられるゲル空隙量の増加と自己収縮ひずみの増大との相関が指摘されている¹⁰⁾。また、膨張材による膨張機構の検討においては、硬化体の膨張により毛細管空隙量が増加するとの考察がなされている⁴¹⁾。ここでは、ゲル空隙量と毛細管空隙量に与えるセッコウの影響を検討し、自己収縮との関連について考察する。なお、毛細管空隙は空隙径 6nm~2 μ m の範囲、ゲル空隙は空隙径 3~6 nm の範囲の空隙とした¹⁰⁾。

材齢とゲル空隙量の関係を Fig. 6.32 に示す。いずれの材齢においても、セッコウ添加の有無に関わらずゲル空隙量はほぼ同等となっている。高炉スラグ微粉末に添加されたセッコウは、ゲル空隙の生成に大きな影響を与えないものと推定される。ゲル空隙の挙動からは、セッコウによる自己収縮の低減を説明することは困難であると考えられる。

材齢と毛細管空隙量の関係を Fig. 6.33 に示す。セッコウを添加することにより、初期材齢から Gyp0% に比べて毛細管空隙量が増加する傾向を示している。Gyp5.0% の場合は、材齢 7 日ならびに 28 日において毛細管空隙量の増加が認められ、材齢 91 日においても、わずかながら Gyp0% に比べて毛細管空隙量が多くなる傾向を示している。Gyp3.5% の場合は、材齢 7 日以降は、Gyp5.0% に比べて毛細管空隙量は少なくなる傾向にある。毛細管空隙量の変化は、

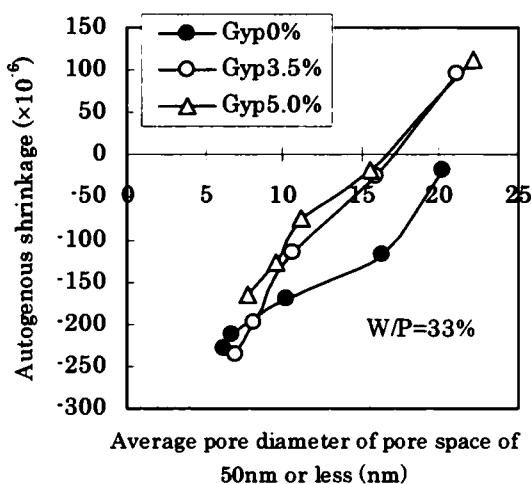


Fig. 6.31 Relationship between average pore diameter of pore space of 50nm or less and autogenous shrinkage of concrete with gypsum

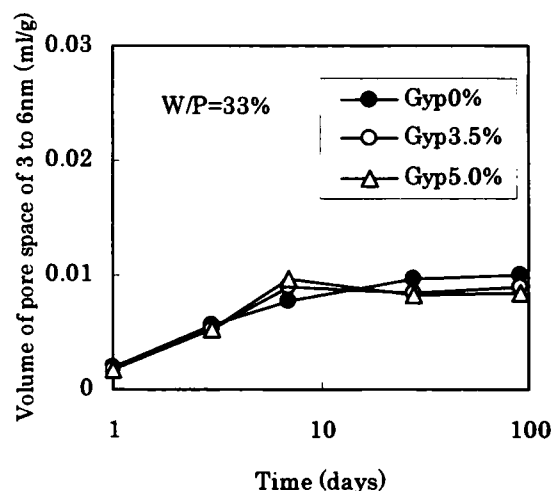


Fig. 6.32 Volume of pore space of 3 to 6nm in hardened concrete with gypsum versus time

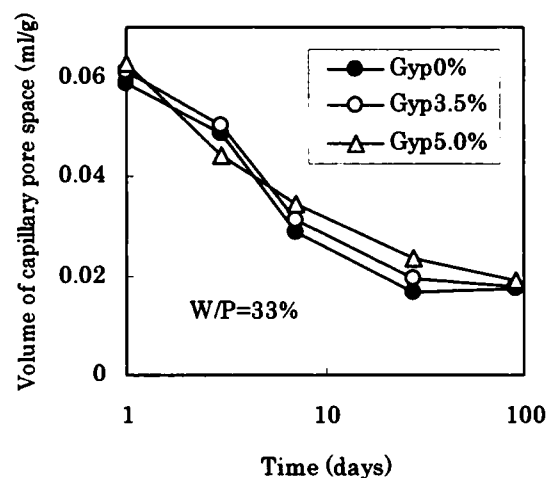


Fig. 6.33 Volume of capillary pore space in hardened concrete with gypsum versus time

セッコウによる自己収縮の低減効果と連動している。Gyp5.0%では、初期材齢において収縮低減効果が認められるが、この時期に毛細管空隙量が増加している。また、長期材齢においてもGyp0%に比べて自己収縮ひずみが小さくなる傾向を示したが、毛細管空隙量もやや多くなっている。Gyp3.5%では、長期材齢においてはGyp0%とほぼ同等の自己収縮ひずみとなったが、毛細管空隙量もGyp0%とほぼ同等になっている。これらの傾向は、高炉スラグ微粉末にセッコウを添加することにより硬化体が膨張し、毛細管空隙量が増加することを示唆している⁴¹⁾。この膨張挙動が、セッコウによる自己収縮低減の大きな要因になっているものと推定される。ただし、材齢3日以前に認められる膨張傾向については、毛細管空隙量との相関性が低いことから、空隙構造の変化のみからの説明は困難であると思われる。

c) エトリンガイト生成との関連

セッコウは、セメント中のC₃Aあるいは高炉スラグ微粉末との反応により、膨張性を有すると考えられているエトリンガイト (C₃A・3CaSO₄・32H₂O) を生成する^{11), 21), 22)}。セッコウによる自己収縮の低減効果の要因として、エトリンガイトの生成状態の変化が考えられる。ここでは、ペースト硬化体によりセッコウがエトリンガイトの生成に与える影響を検討し、自己収縮特性との関連について考察する。

材齢とXRDによるエトリンガイトの相対積分強度比との関係をFig. 6.34に示す。Gyp0%の場合、材齢1日においてはエトリンガイトの生成が認められるが、材齢3日以降は認められない。Gyp2.0%では、材齢1日から3日にかけてエトリンガイト生成量は減少し、材齢3日以

降は生成量に大きな変化はみられない。
Gyp3.5%では、材齢 1 日における生成量は Gyp2.0%の場合と同等であるが、材齢の経過にともなう生成量の変化は認められず、長期にわたり生成量を維持している。Gyp5.0%の場合は、材齢 1 日の生成量は Gyp2.0%および Gyp3.5%とほぼ同等であるが、材齢 1 日から 3 日にかけて生成量が増加し、その後材齢 91 日まで微増する傾向にある。高炉スラグ微粉末にセッコウを添加することにより、エトリンガイトの生成量は増加する傾向にあり、 SO_3 量換算で 3.5%程度以上添加すると、長期にわたりエトリンガイトの生成を維持することが示された。

エトリンガイト生成量と自己収縮ひずみを、材齢に従い対比する。Gyp0%では、自己収縮ひずみが増大する材齢 1 日以降、エトリンガイトの生成が認められなくなっている。Gyp2.0%も、自己収縮ひずみは Gyp0%と類似した挙動を示しているが、エトリンガイトは材齢 1 日から 3 日にかけて大幅に減少している。Gyp3.5%は、自己収縮ひずみが増大する材齢 3 日付近においてもエトリンガイトが存在しており、この時期セッコウの添加による自己収縮の低減効果が認められる。長期材齢においては、エトリンガイトの生成は維持されているが、自己収縮ひずみは増加する傾向にある。Gyp5.0%は、材齢 1 日から 3 日にかけてエトリンガイト生成量が増加する傾向にある。これに連動するように、自己収縮の低減効果は Gyp3.5%に比べて高くなっている。長期材齢においても自己収縮の低減効果が認められるが、エトリンガイトの生成量も微増する傾向にある。

以上から、セッコウの添加による自己収縮の低減効果は、エトリンガイトの生成と密接な関係があると考えられる。すなわち、初期材齢においてエトリンガイトの生成量が減少しない場合、初期材齢における自己収縮の低減効果が認められ、生成量が増加し生成が継続する場合は長期にわたり自己収縮の低減効果が認められる。本研究で示したように、エトリンガイトの生成が継続するようにセッコウの添加量を調製すると、長期にわたり自己収縮の低減が可能であると考えられる。ただし、所要添加量は水結合材比や高炉スラグ微粉末の混合割合により異なると考えられるので、確認が必要である。

エトリンガイトによる硬化体の膨張機構については諸説あり、明確ではない¹¹⁾。本研究の場合は、エトリンガイトの生成量増加の傾向は毛細管空隙量の変化に対応しており、同時に自己収縮の低減効果との相関も高い。すなわち、セッコウ添加量が SO_3 量換算で 3.5%ならびに 5.0%の場合、エトリンガイトの生成が継続することにより、毛細管空隙量が増加したものと考

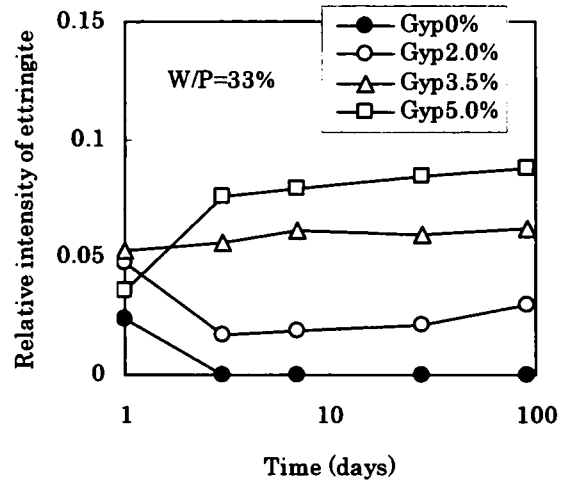


Fig. 6.34 Relative intensity of ettringite in hardened paste with gypsum versus time

えることができる。エトリンガイト生成量が多い SO_3 量 5.0% の場合、毛細管空隙の増加量も大きく、長期にわたってその効果が認められる。盛岡は¹¹⁾、膨張材による膨張機構の検討において、エトリンガイトの生成は C-S-H の凝集構造を押し広げ毛細管空隙の増加をもたらすと考察している。本研究の場合も、セッコウの添加によりエトリンガイトの生成量が増加し、毛細管空隙量が増加したものと考えられる。その結果、硬化体が膨張し、自己収縮の増大が抑制されたものと推定される。

以上より、高炉スラグ微粉末に一定量以上のセッコウを添加した場合、エトリンガイトの生成が継続することにより硬化体中の毛細管空隙量が増加し、自己収縮の増大を抑制しているものと推定される。

6.4.5 流動性について

第 5 章では、PC を使用した粉体系高流動コンクリートの流動性は、セッコウの影響を受けること、初期の流動性の変化を抑制するために半水セッコウの添加あるいは二水セッコウの半水セッコウへの変化を避ける必要があることを示した。本節では、自己収縮の低減を目的として、高炉スラグ微粉末中のセッコウ量を SO_3 量換算で 3.5%さらには 5.0%まで増加させた。 SO_3 量換算で 5.0% の場合の流動性は、Table 6.6 に示すように、セッコウ無添加の場合に比べて若干低下する傾向にあるが、Fig. 5.7 に示したような大幅な低下は認められない。本節では二水セッコウを添加しているため、添加量を増加した場合も、初期の流動性は若干低下するものの、半水セッコウを添加した場合のような流動性の変化は生じなかったものと考えられる。自己収縮に限らず、硬化特性の改善を目的として粉体系高流動コンクリートにセッコウを添加する場合、半水セッコウの添加を避けることにより流動性の変化を防ぐことができると考えられる。

6.5 本章のまとめ

粉体系高流動コンクリートの自己収縮特性に与える石灰石微粉末およびセッコウの影響を検討し、自己収縮の低減効果を把握した。得られた結果を要約する。

- (1) 石灰石微粉末を普通ポルトランドセメントあるいは高炉スラグ微粉末に内割で添加することにより、初期材齢において自己収縮ひずみが低減するとともに、単位引張強度当たりの自己収縮ひずみが減少した。長期材齢においては、石灰石微粉末の添加量に関わらず、自己収縮ひずみの増加が継続する傾向が認められた。特に高炉スラグ微粉末の内割添加とした場合、石灰石微粉末の添加率が少ないと、長期材齢における自己収縮ひずみが増大する可能性があるので注意が必要である。初期材齢の自己収縮ひずみの減少は、自己乾燥ならびに硬化体の緻密化の緩和による毛細管張力の低下に起因するものと推定される。長期にわたり継続する自己収縮は、石灰石微粉末の反応による微量な水分変化や水和生成物の構造変化の影響を受け生じるものと推定される。長期にわたり自己収縮の低減効果を期待する場合、石灰石微粉末の添加量を、セメントを含む粉体材料の合計質量に対して内割で 30%程度以上添加する必要があると考えられる。
- (2) セッコウを高炉スラグ微粉末に一定量以上添加することにより、自己収縮ひずみが低減するとともに、単位引張強度当たりの自己収縮ひずみが減少した。セッコウの添加による自己収縮の低減は、エトリンガイトの生成にともなう毛細管空隙量の増加によるものと推定された。自己収縮の低減効果を高めるためには、自己収縮が増大する初期材齢においてエトリンガイトの生成量が増加するとともに、長期にわたり生成が維持されるようにセッコウの添加量を調整する必要があると言える。長期にわたり自己収縮の低減効果を期待する場合、高炉スラグ微粉末とセッコウとの合計質量に対して SO_3 量換算で 5.0%程度となるようにセッコウを添加する必要がある。
- (3) 石灰石微粉末あるいはセッコウの添加量を調整することにより、自己収縮の低減が可能であると同時に、単位引張強度当たりの自己収縮ひずみが減少することを示した。このことは、石灰石微粉末あるいはセッコウの添加により、自己収縮に起因すると考えられるひび割れに対する抵抗性の向上が期待できることを示唆している。ただし、ひび割れに対する抵抗性の評価には拘束ひび割れ試験やクリープ特性を考慮した議論が必要であり、この点については今後より詳細な検討が必要である。

以上のように、石灰石微粉末あるいはセッコウの添加量を調整することにより、粉体系高流動コンクリートの自己収縮の低減が可能であると考えられる。自己収縮の低減効果は、対象とする構造物により要求されるレベルが異なると考えられるので、要求性能を満足する材料設計が必要となる⁴²⁾。

【参考文献】

- 1) Davis, H. E., Autogenous volume change of concrete, Proc. ASTM, 40, p.1103-1110(1940)
- 2) 田澤榮一、宮澤伸吾：セメント系材料の自己収縮に及ぼす結合材および配合の影響、土木学会論文集、No.502/V-25、pp.43-52(1994)
- 3) 日本コンクリート工学協会：自己収縮研究委員会報告書、pp.7-12(1996)
- 4) 日本コンクリート工学協会：自己収縮研究委員会報告書、pp.81(1996)
- 5) 土木学会：コンクリート構造の時間依存性変形・ひび割れ評価－現状と今後の課題－、pp.61-66(2000)
- 6) 土木学会：コンクリート標準示方書〔構造性能照査編〕、pp.30-34(2002)
- 7) 日本コンクリート工学協会：自己収縮研究委員会報告書、pp.43-50(1996)
- 8) 石田哲也、Rajesh P. CHAUBE、岸利治、前川宏一：微視的機構に基づくコンクリートの自己収縮、乾燥収縮及びその複合に関する解析的検討、土木学会論文集、No.578/V-37、pp.111-121(1997)
- 9) 三浦智哉、田澤榮一、宮澤伸吾、保利彰宏：コンクリートの自己収縮に及ぼす高炉スラグ微粉末の影響、コンクリート工学年次論文報告集、Vol.17、No.1、pp.359-364(1995)
- 10) 平尾宙、内川浩、羽原俊祐：硬化セメントペーストの湿度及び硬化体構造の変化と自己収縮、コンクリート工学年次論文報告集、Vol.18、No.1、pp.705-710(1996)
- 11) 盛岡実：セメント系膨張材の水和反応と材料設計、東京工業大学学位論文(1999)
- 12) 和泉意登志：高流動コンクリート(建築)、コンクリート工学、Vol.49、No.11、pp.41-43(1998)
- 13) 例えば、保田雅彦、古屋信明、糸日谷淑光、有馬 勇：1,900m³/日を可能にしたアンカレイジの施工、セメント・コンクリート、No.558、pp.60-64(1993)
- 14) 丸岡正知、牧 隆輝、釜谷健悦、下山善秀：石灰石粉を用いた高流動コンクリートの諸特性、セメント・コンクリート論文集、No.52、pp.350-355(1998)
- 15) 十河茂幸、竹田宣典、平田隆祥：高流動コンクリートの性質に及ぼす石灰石微粉末の混合率の影響、土木学会第50回年次学術講演会講演概要集第5部、pp.1030-1031(1995)
- 16) 神代泰道、大池 武、中根 淳：各種混和材を使用した高流動コンクリートに関する実験的研究、コンクリート工学年次論文報告集、Vol.17、No.1、pp.129-134(1995)
- 17) 坂井悦郎、中川晃次、三原敏夫、大門正機：フィラーセメント、わかりやすいセメント科学、セメント協会、pp.54-60(1993)
- 18) 日本コンクリート工学協会：石灰石微粉末の特性とコンクリートへの利用に関するシンポジウム委員会報告書、pp.20(1998)
- 19) 横井謙二、新藤竹文、横田和直：低発熱型高流動コンクリートの収縮特性、土木学会第51回年次学術講演会講演概要集第V部門、pp.698-699(1996)
- 20) 安本礼持、枝松良展、水越睦視、長岡誠一：高流動コンクリートの収縮ひびわれにおける結合材種類の影響、コンクリート工学年次論文報告集、Vol.19、No.1、pp.133-138(1997)

- 21) 荒井康夫：セメントの材料化学、大日本図書、pp.131-137(1990)
- 22) 近藤連一、大沢栄也：高炉水砕スラグの定量およびセメント中のスラグの水和反応速度に関する研究、窯業協会誌、No.77、pp.11-18(1969)
- 23) セメント協会：セメント硬化体研究委員会報告、pp.186-188(2001)
- 24) 寺野宜成、小田部裕一、安本礼持、鈴木康範：収縮低減剤の使用および石膏量が自己収縮ひずみに及ぼす影響について、コンクリート工学年次論文報告集、Vol.21、No.1、pp.727-732(1999)
- 25) 日本コンクリート工学協会：超流動コンクリート研究委員会報告書（II）、pp.209-210(1994)
- 26) 日本コンクリート工学協会：超流動コンクリート研究委員会報告書（II）、pp.216-221(1994)
- 27) 中村明則、坂井悦郎、加藤弘義、大門正機：塩化カリウムを添加した普通ポルトランドセメントの流動性と強度発現性に及ぼす石灰石微粉末の影響、コンクリート工学年次論文報告集、Vol.21、No.2、pp.7-12(1999)
- 28) 王 鉄成、長岡誠一、中野錦一：セメントの一部を石灰石微粉末で置換したコンクリートの強度特性、第49回セメント技術大会講演集、pp.646-651(1995)
- 29) 小澤尚志、丸岡正知、苅部 創、後藤孝治：石灰石微粉末がセメントの強度発現に与える影響の定量的考察、第53回セメント技術大会講演要旨、pp.148-149(1999)
- 30) 日本コンクリート工学協会：自己収縮研究委員会報告書、pp.51-54(1996)
- 31) 加藤弘義、牛山宏隆：高強度コンクリートの自己収縮に及ぼす空隙構造の影響、セメント・コンクリート論文集、No.52、pp.968-973(1998)
- 32) 高橋俊之、中田英喜、吉田孝三郎、後藤誠史：セメントペーストの自己収縮に及ぼす水和反応の影響、コンクリート工学論文集、Vol.7、No.2、pp.137-142(1997)
- 33) 真鍋敏雄、川田尚哉、西山雅也：カルシウム・カルボアルミネートについての2、3の実験、セメント技術年報、No.15、pp.54-61(1961)
- 34) 坂井悦郎、中村明則、大場陽子、李 琮揆、大門正機：カルシウムアルミネートの水和反応におよぼす石灰石微粉末の影響、無機マテリアル、Vol.4、pp.126-131(1997)
- 35) 李 琮揆、大場陽子、坂井悦郎、大門正機： $3\text{CaO} \cdot \text{Al}_2\text{O}_3 - \text{CaSO}_4 \cdot 2\text{H}_2\text{O} - \text{CaCO}_3$ 系の水和反応におよぼす二水セッコウの影響、無機マテリアル、Vol.5、pp.194-199(1998)
- 36) セメント協会：わかりやすいセメント科学、pp.61-62(1993)
- 37) 李 琮揆、大場陽子、坂井悦郎、大門正機：石灰石微粉末を多量に添加した $\text{C}_3\text{A} - \text{CaSO}_4 \cdot 2\text{H}_2\text{O}$ 系の水和反応、コンクリート工学年次論文報告集、Vol.20、No.2、pp.13-18(1998)
- 38) 大原功、岩淵俊次、岳上広光、竹内昭治：高炉セメントの諸特性におよぼす石灰石粉末の影響、セメント技術年報、No.32、pp.104-107(1978)
- 39) 大門正機、宋 宗澤、西田明生、山口 修、金 昌殷：高炉水砕スラグー硫酸カルシウム

系水和反応の液相分析による検討、Gypsum & Lime、No.178、pp.24-29(1982)

- 40) 近藤連一、宋 宗澤、後藤誠史、大門正機：種々の刺激剤による高炉水砕スラグの潜在水硬性、鉄と鋼、Vol.65、No.13、pp.1825-1829(1979)
- 41) 樋口隆行、盛岡実、坂井悦郎、大門正機：膨張材を混和したセメントペーストの膨張挙動におよぼす膨張材混和時期の影響、セメント・コンクリート論文集、No.54、pp.105-109(2000)
- 42) 土木学会：コンクリート標準示方書 [構造性能照査編]、pp.11-18(2002)

第7章 モルタル中の塩化物イオンの挙動と鉄筋腐食性状に与える高炉スラグ微粉末ならびにセッコウの影響

7.1 本章の目的

粉体系高流動コンクリートの耐久性に関する検討においては、普通コンクリートに比べて耐久性に優れるという報告例が多い¹⁾。耐久性の向上は、粉体系高流動コンクリートの配合上の特徴である水結合材比の低下にともなう硬化体の緻密化に起因すると考えられている。コンクリート構造物の耐久性に関する重要な因子の一つである鉄筋防食性能についても、硬化体の緻密化にともなう塩分透過量の減少を主たる要因として向上することが示されている²⁾。

鉄筋の腐食劣化過程は、潜伏期、進展期、加速期および劣化期に分類される³⁾。このうち、潜伏期は鉄筋の不動態被膜が破壊され腐食が開始するまでの期間と定義されており、潜伏期から進展期へ移行した後は、速やかに腐食が進行する。潜伏期が短縮される重要な要因として、コンクリート硬化体中の塩化物イオン量の増加と pH の低下が挙げられる³⁾。これらの要因には、硬化体の空隙構造に加えて、セメントや混和材の水和反応が大きな影響を与えるものと考えられる。多量の粉体材量を使用する高流動コンクリートにおいては、このような観点から鉄筋防食性について検討することも重要であると考えられるが、セメントあるいは混和材の種類が粉体系高流動コンクリートの鉄筋防食性に与える影響について検討された例は少ないのが現状である。

粉体系高流動コンクリートに使用される代表的な混和材である高炉スラグ微粉末は、塩害に対する鉄筋防食性能に優れると考えられている^{2),4),5),6)}。これは、高炉スラグ微粉末による硬化体の緻密化や塩化物イオンの固定能力の向上によると考えられている^{2),6),7)}。しかし、高炉スラグ微粉末あるいは高炉セメントによる塩化物イオンの固定能力やその機構については諸説あり、必ずしも明確ではない^{2),8),9)}。従来、塩化物イオンの固定能力については、フリーデル氏塩による固定が議論の中心であったが^{2),5),6),7),8),9)}、近年の研究成果から C-S-H による固定についても考慮する必要があると考えられる^{10),11),12),13),14)}。また、高炉スラグ微粉末を使用したコンクリートについて、塩分浸透量が小さいにも関わらず鉄筋腐食が認められたとの報告¹⁵⁾もあり、鉄筋防食性能についても詳細な検討が必要である。

高炉スラグ微粉末には、初期強度の増進、水和熱の低減等を目的としてセッコウが添加される場合がある¹⁶⁾。また、第6章では、高炉スラグ微粉末を使用した高流動コンクリートの自己収縮の低減方法として、セッコウの添加が有効であることを示した。このときのセッコウ添加量は、高炉スラグ微粉末との合計質量に対し、SO₃ 量換算で 3.5～5.0%であり、一般的な添加量である 2.0%に比べてやや多くなっている¹⁷⁾。セッコウは、セメント中の C₃A あるいは高炉スラグ微粉末との反応により、エトリンガイトを生成する^{18),19)}。塩化物イオンの固定能力を有するとされるフリーデル氏塩も、C₃A あるいは高炉スラグ微粉末と塩化物イオンとの反応により生成する水和物であるため^{7),20)}、高炉スラグ微粉末に添加されたセッコウは、硬化体におけ

る塩化物イオンの固定や鉄筋腐食に何らかの影響を与えるものと考えられるが、検討例は少ない²¹⁾。このような観点から、高炉スラグ微粉末を使用した粉体系高流動コンクリートの鉄筋防食性能について検討する場合は、セッコウの影響についても考慮する必要がある。

本章では、粉体系高流動コンクリートの鉄筋防食性能に与える高炉スラグ微粉末および高炉スラグ微粉末に添加されるセッコウの影響を推定する基礎的知見を得ることを目的として、高炉スラグ微粉末およびセッコウを使用したモルタル中の塩化物イオンの挙動と鉄筋腐食性状について検討する。セメントサスペンションおよび水結合材比=0.50 のモルタルで基本的な性状を把握し、水結合材比=0.33 のモルタルで水結合材比の影響を検討する。モルタルにおける塩化物イオンの影響は、作製時からモルタル中に存在する場合（内在塩化物イオンの影響）と、外部から浸透する場合（外来塩化物イオンの影響）について検討する。なお、水和物による塩化物イオンの固定は、フリーデル氏塩による固定と C-S-H による固定について考慮することとした。以上の検討を基に、鉄筋防食性能維持の観点から、高炉スラグ微粉末ならびにセッコウを粉体系高流動コンクリートに使用する場合の留意点を提案する。

7.2 実験概要

7.2.1 使用材料

セメントは、普通ポルトランドセメントを使用した。セメントの化学成分を Table 7.1 に示す。なお、ブレン比表面積は $3320\text{cm}^2/\text{g}$ であった。

高炉スラグ微粉末は、4.7 節と同一のものを使用した。試験には、セッコウ無添加のものと、7.2.2 項の通りセッコウを添加したもの 2 種類の、計 3 種類を使用した。

セッコウは、試薬の二水セッコウをブレン比表面積 $6050\text{cm}^2/\text{g}$ に粉碎したものをを使用した。

混和剤は、3.2 節と同一のポリカルボン酸系高性能 AE 減水剤（以下 PC）を使用した。

塩化ナトリウムは、試薬を使用した。

細骨材は、JIS R 5201「セメントの物理試験方法」に規定された標準砂を使用した。

水は、イオン交換水を使用した。

鉄筋は、JIS G 3112「鉄筋コンクリート用棒鋼」に規定された棒鋼を削り、磨き棒鋼（ $\phi 9\text{mm} \times 160\text{mm}$ ）としたものをを使用した。元の鉄筋の化学成分を Table 7.2 に示す。

Table 7.1 Chemical composition of cement

SiO ₂	Al ₂ O ₃	Fe ₂ O ₃	CaO	Na ₂ O	K ₂ O	SO ₃	Cl
21.8	5.4	2.9	64.5	0.25	0.42	2.1	0.002

(mass%)

Table 7.2 Chemical composition of steel

C	Si	Mn	P	S
0.18	0.24	0.68	0.020	0.018

(mass%)

7.2.2 セッコウの添加量

セッコウは、高炉スラグ微粉末とセッコウとの合計質量に対して内割で SO₃ 量が 2.0 および 5.0%となるように添加した。

7.2.3 セメントサスペンションによる塩化物イオン固定率の測定および水和物の観察

塩化物イオンの固定性状に関する基礎的な検討として、セメントサスペンションにより塩化物イオン固定率の測定と水和物の観察を行なった。水結合材比=10 のセメントサスペンションを、20℃で振盪し²²⁾、材齢 1, 3, 7 および 14 日に測定を行なった。セメントあるいはセメントと高炉スラグ微粉末の合計質量に対して塩化物イオン量が 1.0 質量%となるように、塩化ナトリウムを添加した。セメントサスペンションの配合を Table 7.3 に示す。

塩化物イオン固定率は、ろ過後の液相中の塩化物イオン濃度をイオンクロマトグラフィーで

測定し、添加量との差を固定された塩化物イオン量とし算出した。水和物の評価は、粉末 X 線回折(XRD)によった。ろ過残分をアセトン浸漬により水和を停止した後、4.2 節と同一の方法により乾燥処理を行い²³⁾、水和物の定性を行なった。

7.2.4 モルタルによる塩化物イオンの挙動と鉄筋腐食の検討

モルタル中の塩化物イオンの挙動、硬化体の空隙構造、水和物の評価および鉄筋腐食性状を検討した。モルタルの配合は、普通コンクリートを想定した水結合材比(W/B)=0.50 と、粉体系高流動コンクリートを想定した W/B=0.33 の 2 種類とした。塩化物イオンの影響は、内在塩化物イオンの影響と外来塩化物イオンの影響について検討した。

a)モルタルの配合

配合は、W/B=0.50、砂セメント比(S/C)=3.0 と、W/B=0.33、S/C=2.0 の 2 種類とした。高炉スラグ微粉末の混合率は、W/B=0.50 の配合は 0 および 50%、W/B=0.33 については 50%のみとした。セッコウを添加した場合は、セッコウと高炉スラグ微粉末との合計質量が粉体材料中の 50%となるように混合した。W/B=0.33 については、PC を結合材質量の 0.8%添加した。モルタルの配合を Table 7.4 に示す。

モルタルの作製は、JIS R 5201「セメントの物理試験方法」に準じて行なった。

Table 7.3 Mix proportions of suspension

Symbol	W/B	Replacement ratio of slag (%)	Gypsum in Slag (SO ₃ wt.%)
Gyp0%	10	50	0
Gyp2.0%			2.0
Gyp5.0%			5.0
OPC		0	—

Table 7.4 Mix proportions of mortar

Symbol	W/B	Replacement ratio of slag (%)	Gypsum in Slag (SO ₃ wt.%)
Gyp0%	0.50	50	0
Gyp2.0%			2.0
Gyp5.0%			5.0
OPC		0	—
33-Gyp0%	0.33	50	0
33-Gyp2.0%			2.0
33-Gyp5.0%			5.0

b)塩化物イオンの添加量

Table 7.4 に示した各配合について、塩化物イオン無添加のものと、モルタル質量に対する塩化物イオン量が 0.1, 0.2 および 0.4% となるように塩化ナトリウムを添加したものを作製した²⁴⁾。塩化ナトリウムは、細骨材の内割として添加した。塩化物イオン無添加のものは、外来塩化物イオンの影響の検討に使用した。塩化物イオン添加量 0.1、0.2 および 0.4% は、内在塩化物イオンの影響の検討に使用した。

c)供試体の作製ならびに養生

供試体は、40×40×160mm 角柱供試体とした。塩化物イオン量の測定と鉄筋腐食の検討を行なった供試体は、中心部に $\phi 9\text{mm}$ の磨き棒鋼を埋めこみ、両端部をシリコンシーラントで保護した。供試体の概要を Fig. 7.1 に示す。

外来塩化物イオンの影響の検討に使用した供試体は、材齢 28 日まで 20°C、相対湿度 95% で養生した後、塩化ナトリウムで塩化物イオン濃度を 3% に調整した溶液で、20°C において 52 週まで養生し、各種測定を行なった。

内在塩化物イオンの影響の検討に使用した供試体については、所定の材齢まで 20°C、相対湿度 95% で養生し、各種測定を行なった。

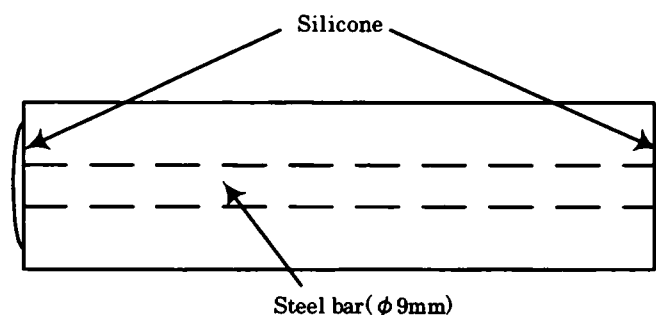


Fig. 7.1 Test piece of mortar

d)塩化物イオン量の測定

JCI-SC4「硬化コンクリート中に含まれる塩分の分析方法」に準拠して、全塩化物イオン量ならびに水溶性塩化物イオン量を測定した²⁵⁾。全塩化物イオン量と水溶性塩化物イオン量との差を固定塩化物イオン量とした。試料の採取位置を、Fig. 7.2 に示す。

内在塩化物イオンの影響の検討では、養生 26 週で測定を行なった。外来塩化物イオンの影響の検討では、塩水養生期間 52 週で測定を行なった。いずれの場合も、供試体本数は、1 配合 3 本とした。

e)空隙径分布

日本コンクリート工学協会「超流動コンクリート研究委員会報告書（II）[付録3]細孔径分布の測定方法」に準拠した²⁶⁾。塩化物イオン量の測定と同一材齢において試料を採取した。採取場所は、塩化物イオン量の測定と同一とした。試料は1片が約5mmとなるようダイヤモンドカッタで切断し、48時間D-dry後、水銀圧入式ポロシメータにより空隙径分布を測定した。

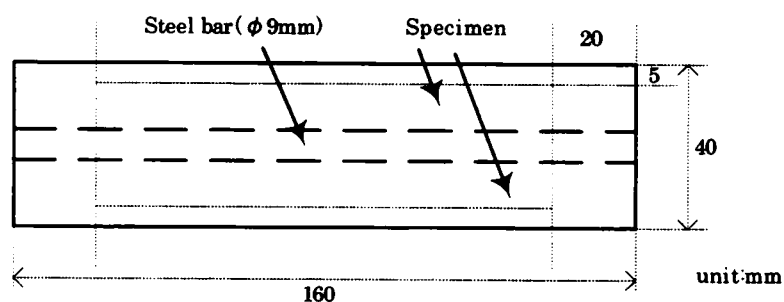
f)水和物の観察

空隙径分布測定用に採取した試料の一部を、アセトンで水和を停止した後、40℃、相対湿度15%の条件で恒量となるまで乾燥を行ない²³⁾、粉末X線回折で水和物の定性を行なった。

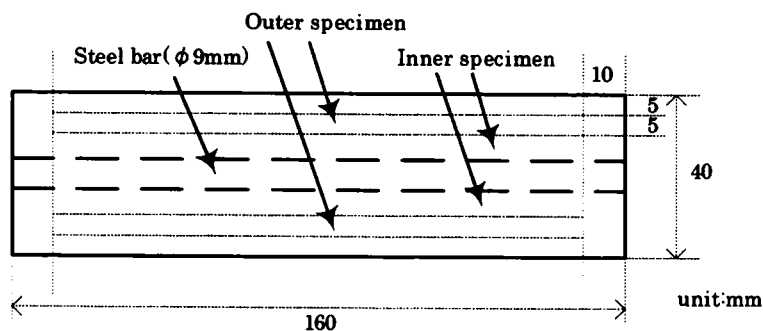
g)鉄筋腐食の測定

供試体から取り出した鉄筋を、クエン酸二アンモニウム10%溶液に30℃で24時間浸漬し、腐食部分を取り除いた。残分の質量を測定し、腐食減量率を算出した²⁷⁾。

内在塩化物イオンの影響の検討では、養生13、26および52週で測定を行なった。外来塩化物イオンの影響の検討では、養生52週で測定を行なった。



(a) Influence of intrinsic chloride ion



(b) Influence of extraneous chloride ion

Fig. 7.2 Specimens for measuring chloride ion content

7.3 セメントサスペンションにおける塩化物イオンの固定性状に与える高炉スラグ微粉末ならびにセッコウの影響

7.3.1 塩化物イオンの固定率

材齢と塩化物イオンの固定率の関係を Fig. 7.3 に示す。OPC の塩化物イオンの固定率は、材齢 1 日において約 20% である。材齢 1 日から 3 日にかけての増加はわずかであるが、3 日から 7 日にかけて急激に増加し、材齢 14 日では約 60% となった。普通ポルトランドセメントによる塩化物イオンの固定量はセメント質量の約 0.6% である。これは、Richartz の報告した 0.4% より多く²⁸⁾、白坂らの報告と同程度である¹⁴⁾。Gyp0% の塩化物イオンの固定率は、材齢 1 日において 40% を超えており、同一材齢における OPC の固定率の約 2 倍である。OPC とは異なり、材齢 1 日から 7 日にかけて固定率は増加しており、材齢 14 日では約 80% となっている。いずれの材齢においても、OPC に比べて固定率が高いことがわかる。高炉スラグ微粉末を混合することにより、結合材全体としての塩化物イオンの固定能力が向上するものと考えられる^{5),6),7),9),22)}。Gyp2.0% は、材齢 1 日における固定率が約 30% であり、Gyp0% に比べて約 10% 低下している。材齢の経過にともない固定率は増加するものの、材齢 14 日においても Gyp0% に比べて低い固定率となった。Gyp5.0% は、材齢 1 日における固定率は Gyp2.0% に比べてさらに低下し、OPC とほぼ同等となった。その後、材齢 14 日にかけて増加するが、材齢 14 日における固定率も OPC とほぼ同等である。高炉スラグ微粉末にセッコウを添加することにより塩化物イオンの固定能力が低下すること、添加率が高いほどより低下する傾向にあることがわかった。

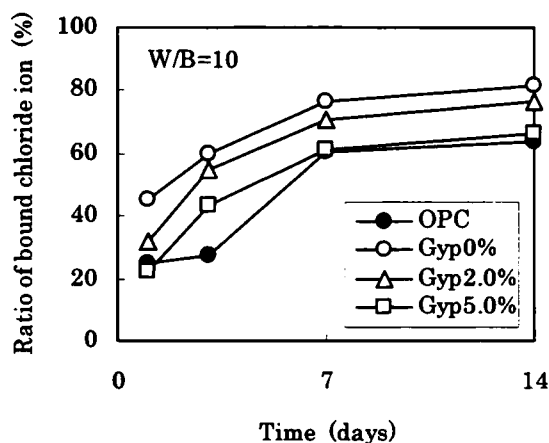


Fig. 7.3 Ratio of bound chloride ion versus time

7.3.2 水和物の観察

塩化物イオンを固定する水和物として、フリーデル氏塩 ($C_3A \cdot CaCl_2 \cdot 10H_2O$) が考えられる^{5),6),7),9),22)}。フリーデル氏塩は、セメント中の C_3A あるいは高炉スラグ微粉末との反応により生成するため、カルシウムアルミネート系水和物であるエトリンガイト ($C_3A \cdot 3CaSO_4 \cdot 32H_2O$) やモノサルフェート ($C_3A \cdot CaSO_4 \cdot 12H_2O$) の挙動と併せて検討する必要がある²⁰⁾。これらの水和物の挙動を XRD の回折強度から観察し、塩化物イオンの固定性状との関係を考察する。

a) エトリンガイト

材齢とエトリンガイト ($C_3A \cdot 3CaSO_4 \cdot 32H_2O$) の回折強度の関係を Fig. 7.4 に示す。OPC は、材齢 1 日からエトリンガイトの生成が認められ、材齢 14 日まで回折強度はほぼ同等である。これは、セメント中のセッコウと C_3A との反応により生成したものである。Gyp0% は、材齢 1 日の回折強度は OPC と同等であるが、材齢 7 日にかけて減少し、材齢 7 日以降はエトリンガイトの生成は認められない。Gyp2.0% は、材齢 1 日からエトリンガイトの生成が認められ、材齢 14 日まで若干減少する傾向にある。Gyp5.0% は、材齢 1 日からエトリンガイトの生成が認められ、他の 3 配合に比べて強い回折強度を示している。材齢 14 日にかけて回折強度は減少する傾向にあるが、材齢 14 日における回折強度は他の 3 配合に比べて高い。高炉スラグ微粉末にセッコウを添加することにより、エトリンガイトの生成が継続する傾向にある。

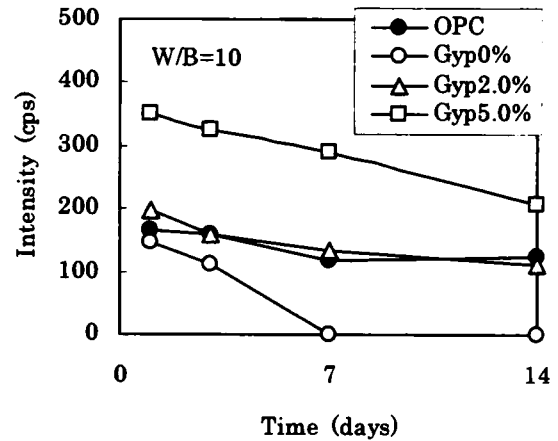


Fig. 7.4 Intensity of ettringite versus time

b) モノサルフェート

材齢とモノサルフェートの回折強度の関係を Fig. 7.5 に示す。OPC は、材齢 14 日までモノサルフェートの生成は認められない。通常のセメントの水和においては、エトリンガイトが余剰の C_3A と反応しモノサルフェートに転移するが、ここでは異なる傾向を示している。Gyp0% は、材齢 1 日においては回折強度は認められないが、材齢 3 日以降は増加する傾向にある。エトリンガイトがセメント中の C_3A あるいは高炉スラグ微粉末と反応し、モノサルフェートへ転移したものと考えられる。Gyp2.0% は、材齢 3 日まで生成は認められないが、材齢 7 日以降、回折強度は増加する傾向にある。Gyp5.0% についても、Gyp2.0% と同様の挙動を示している。セッコウを添加したことにより、エトリンガイトの生成量が増加し、モノサルフェートに転移する時期が遅れているものと推定される¹⁸⁾。

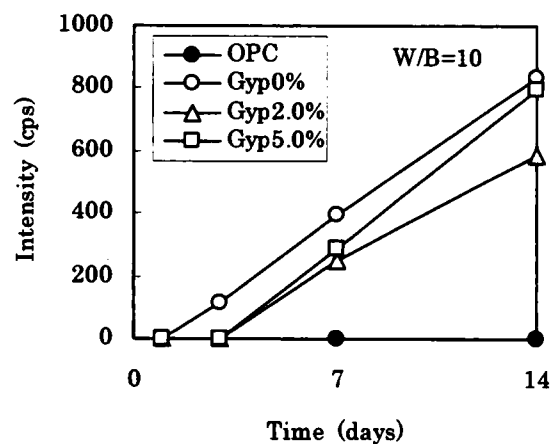


Fig. 7.5 Intensity of monosulfate versus time

c)フリーデル氏塩

材齢とフリーデル氏塩の回折強度の関係を Fig. 7.6 に示す。OPC は、材齢 1 日においてはフリーデル氏塩の生成は認められないが、材齢 3 日において生成が認められ、材齢 3 日以降は回折強度が急激に増加している。エトリンガイト生成後の余剰の C_3A が塩化物イオンと反応しフリーデル氏塩が生成するために、エトリンガイトのモノサルフェートへの転移が抑制されたものと推定される。

Gyp0%は、材齢 1 日からフリーデル氏塩の生成が認められ、材齢 14 日にかけて回折強度は増加しているが、OPC のような急増は認められない。OPC に比べて、

フリーデル氏塩の生成量は少ないものと推定される。また、OPC に比べてフリーデル氏塩の生成が少ないため、セメント中の C_3A あるいは高炉スラグ微粉末中の Al_2O_3 とエトリンガイトが反応し、モノサルフェートへ転移したものと推定される。Gyp2.0%および Gyp5.0%は、材齢の経過にともなう回折強度の変化の傾向は Gyp0%とほぼ同様であるが、いずれの材齢においても Gyp0%に比べて回折強度が低い傾向にある。Fig. 7.4 に示したように、セッコウの添加によりエトリンガイトの生成が増加するために、フリーデル氏塩の生成量が減少するものと推定される。

d)塩化物イオンの固定と水和物の関係

セメント水和物による塩化物イオンの固定に関しては、フリーデル氏塩によるもの^{5),6),7),9),22)}、および C-S-H によるもの^{10),11),12),13),14)}が示されている。

OPC は、材齢 1 日においては、フリーデル氏塩の生成が認められないにも関わらず、20%程度の塩化物イオン固定率を示している。これは、材齢初期においては、C-S-H による塩化物イオンの固定が支配的であることを示唆している^{10),11),12)}。材齢 3 日から 7 日にかけては、塩化物イオンの固定率が増加する傾向にあるが、同時期にフリーデル氏塩の回折強度が急増している。材齢 3 日以降の塩化物イオンの固定には、フリーデル氏塩が大きく寄与しているものと推定される¹²⁾。Fig. 7.3 において、OPC による塩化物イオン固定量が Richartz の報告した 0.4%より多くなることを示した。これは、C-S-H による塩化物イオンの固定に起因するものと推定される。

Gyp0%は、材齢 1 日からフリーデル氏塩の生成が認められる。OPC に比べて早い時期からフリーデル氏塩により塩化物イオンが固定されるものと推定される。しかし、OPC に比べて材

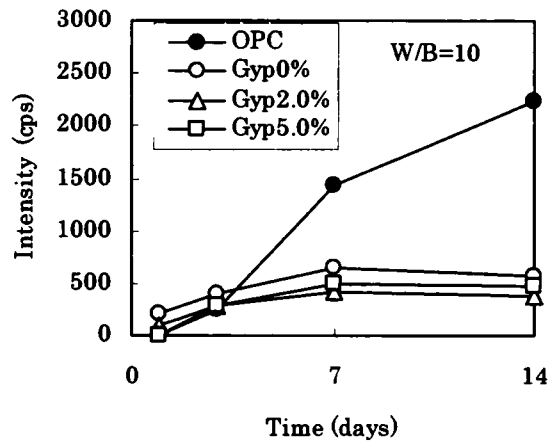


Fig. 7.6 Intensity of Friedel's salt versus time

齢 14 日における塩化物イオン固定率は高いにも関わらず、フリーデル氏塩の回折強度は OPC の 20%程度しか認められない。これは、高炉スラグ微粉末による塩化物イオンの固定が、フリーデル氏塩よりも C-S-H を主体とする可能性を示唆している^{10),11),29)}。

Gyp2.0%は、いずれの材齢においても Gyp0%に比べて塩化物イオンの固定率が低下している。同時に、フリーデル氏塩の回折強度も減少している。塩化物イオン固定率の低下は、セッコウの添加によりフリーデル氏塩の生成量が減少したためであると推定される。

Gyp5.0%についても、Gyp2.0%と同様に、フリーデル氏塩生成量の減少により塩化物イオンの固定率が低下しているものと考えられる。ただし、フリーデル氏塩の回折強度は Gyp2.0%とほぼ同程度であるにも関わらず、Gyp2.0%に比べて塩化物イオンの固定率が低下していることから、セッコウの添加により C-S-H への塩化物イオンの固定性状も変化した可能性が考えられる^{11),29)}。

水和初期から塩化物イオンが存在する系においては、普通ポルトランドセメントによる塩化物イオンの固定は、フリーデル氏塩と C-S-H によると考えられるが、フリーデル氏塩による固定が卓越するものと推定される。一方、高炉スラグ微粉末による塩化物イオンの固定は、フリーデル氏塩と C-S-H によると考えられるが、C-S-H による固定がフリーデル氏塩による固定に先行して生じるものと推定される。高炉スラグ微粉末にセッコウを添加すると、フリーデル氏塩による固定が抑制され、固定塩化物イオン量が減少するものと考えられる。

7.4 モルタル中の塩化物イオンの挙動と鉄筋腐食性状に与える高炉スラグ微粉末ならびにセッコウの影響

7.4.1 内在塩化物イオンの影響 (W/B=0.50 の場合)

a)モルタル中の塩化物イオン量

養生 26 週におけるモルタル中の塩化物イオン量を、塩化物イオン添加量ごとに Fig. 7.7～Fig. 7.9 に示す。

塩化物イオン添加量 0.1%の場合、全塩化物イオン量は、OPC は約 0.1%、高炉スラグ微粉末を使用した系は約 0.08%となった。固定塩化物イオン量は、高炉スラグ微粉末を使用した Gyp0%と Gyp2.0%が多く、OPC と Gyp5.0%については 0.02%程度と少ない。

塩化物イオン添加量 0.2%の場合、全塩化物イオン量は、高炉スラグ微粉末を使用した系は約 0.2%であったが、OPC は 0.27%であり、添加量よりも多い値を示している。固定塩化物イオン量は、高炉スラグ微粉末を使用した Gyp0%と Gyp2.0%は、OPC に比べてわずかではあるが増加している。Gyp5.0%は、セッコウの添加により固定量が減少しており、OPC とほぼ同等である。

塩化物イオン添加量 0.4%の場合、全塩化物イオン量は、高炉スラグ微粉末使用の有無に関わらず 0.5%前後の値となっており、添加量よりも多い値を示している。固定塩化物イオン量は、OPC は 0.1%程度であり、塩化物イオン添加量 0.2%の場合とほぼ同等である。高炉スラグ微粉末を使用した系は、セッコウ添加の有無に関わらず、添加量 0.2%の場合に比べて固定量は増加している。Gyp5.0%は、セッコウの添加により固定量が減少しているものの、OPC よりも多くなっている。

Fig. 7.7～Fig. 7.9 の結果を、全塩化物イオン量と水溶性塩化物イオン量の関係ならびに全塩化物イオン量と固定塩化物イオン量の関係として整理した。それぞれ、Fig. 7.10、Fig. 7.11 に示す。なお、ここでは Fig. 7.7～ Fig. 7.9 の結果を単位結合材当たりの塩化物イオン量に換算して整理した。水溶性塩化物イオン量は、いずれの配合についても、全塩化物イオン量の増加にともない増加する傾向にある。固定塩化物イオン量は、Gyp0%と Gyp2.0%については、全塩化物イオン量の増加にともない増加する傾向にある。Gyp5.0%は、全塩化物イオン量 1.0%程度までは Gyp0%および Gyp2.0%と同様の傾向を示しているが、全塩化物イオン量が 2.0%程度まで増加すると、Gyp0%および Gyp2.0%に比べて固定塩化物イオン量は低くなっている。OPC の固定塩化物イオン量は、0.4%程度が最大値となる傾向を示している。

いずれの塩化物イオン添加量の場合も、高炉スラグ微粉末の使用により、普通ポルトランドセメントを単独で使用的場合に比べて固定される塩化物イオン量が増加する傾向にあった。また、セッコウ添加量を SO_3 量換算で 5.0%とした場合、塩化物イオンの固定量が減少した。これらの現象は、セメントサスペンションでの傾向と類似している。なお、塩化物イオン添加量 0.2%および 0.4%の場合に、塩化物イオンの濃縮が認められたが、本研究の範囲ではこの現

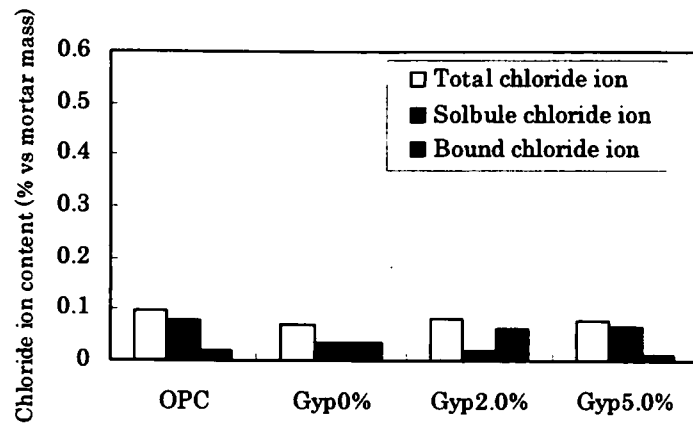


Fig. 7.7 Chloride ion content in mortar with addition of 0.1 mass% Cl⁻

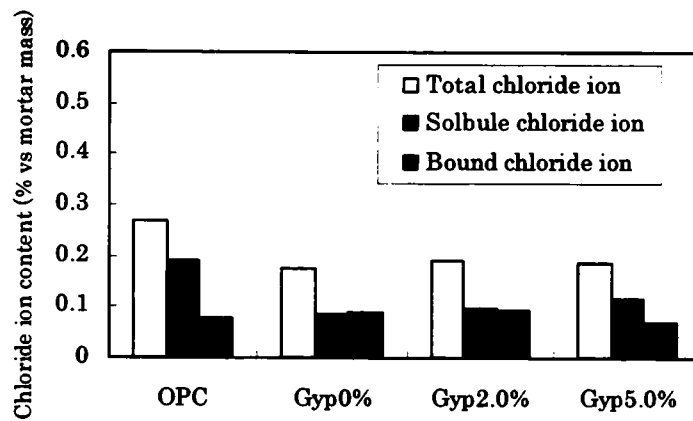


Fig. 7.8 Chloride ion content in mortar with addition of 0.2 mass% Cl⁻

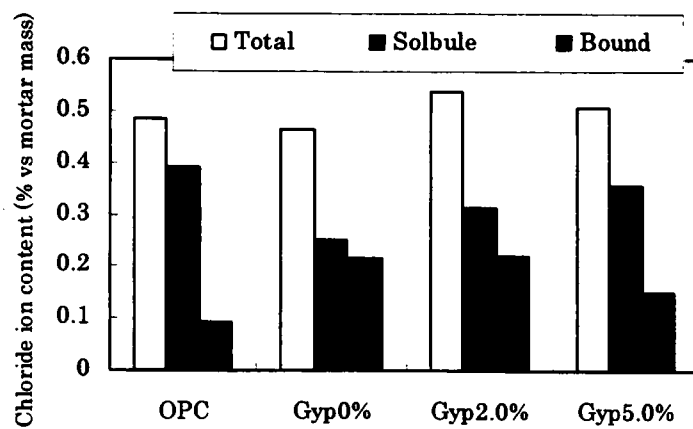


Fig. 7.9 Chloride ion content in mortar with addition of 0.4 mass% Cl⁻

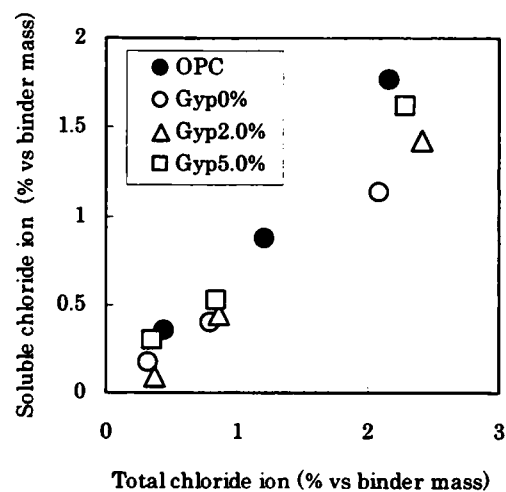


Fig. 7.10 Relationship between total chloride ion and soluble chloride ion

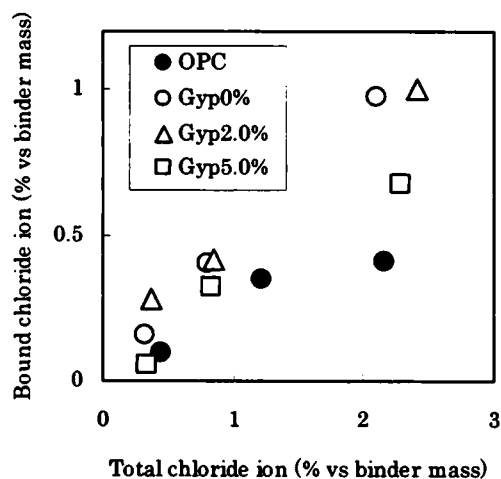


Fig. 7.11 Relationship between total chloride ion and bound chloride ion

象のメカニズムに言及することは困難であると考えられる。

b) 塩化物イオンの固定と水和物の関係

以下の検討は、塩化物イオン添加量 0.1%と 0.4%の場合について行なった。

塩化物イオン添加量 0.1%の場合の XRD 測定結果を Fig. 7.12 に示す。OPC はフリーデル氏塩の回折ピークが認められる。フリーデル氏塩により塩化物イオンが固定されているものと考えられる。高炉スラグ微粉末を混合した配合については、いずれの場合もフリーデル氏塩の顕著な回折ピークは認められない。したがって、フリーデル氏塩の生成はほとんど認められないものと考えられるが、Fig. 7.7 に示したように OPC よりも固定塩化物イオン量は多い傾向にあ

る。これは、C-S-H による塩化物イオンの固定を示唆するものである^{(12), (13), (29)}。セメントサスペンションにおける検討では、高炉スラグ微粉末混合系では、C-S-H への固定が先行して生じると推定した。添加量 0.1% の場合、ほとんどの塩化物イオンが材齢初期に C-S-H へ固定されるため、フリーデル氏塩の生成が認められないものと推定される。Gyp5.0% については、わずかではあるがエトリンガイトの回折ピークが認められる。Fig. 7.7 において、Gyp5.0% の固定塩化物イオン量は Gyp0% および Gyp2.0% に比べて減少する傾向にあることを示した。Gyp0% および Gyp2.0% における塩化物イオンの固定が C-S-H を主体とすると推定されることから、Gyp5.0% においても、セッコウの添加によりフリーデル氏塩による塩化物イオンの固定量が減少したと考えるよりも、C-S-H への塩化物イオンの固定が減少した可能性が高いと推定される^{(13), (30)}。

塩化物イオン添加量 0.4% の場合の XRD 測定結果を Fig. 7.13 に示す。高炉スラグ微粉末使用の有無に関わらず、フリーデル氏塩の生成が認められる。フリーデル氏塩の回折強度は、OPC、Gyp0% および Gyp2.0% はほぼ同等であるが、Gyp5.0% はこれらに比べてやや弱くなっている。Gyp5.0% については、エトリンガイトの生成も認められることから、セッコウの添加によりエトリンガイトの生成量が増加し、フリーデル氏塩による塩化物イオンの固定が抑制されたものと考えられる。高炉スラグ微粉末を混合した配合のフリーデル氏塩の回折強度は OPC と同等もしくはやや弱い、固定塩化物イオン量はいずれも OPC より多い。これは、高炉スラグ微粉末による塩化物イオンの固定が、フリーデル氏塩よりも C-S-H を主体とする可能性を示唆している。これらの現象は、セメントサスペンションにおいて推定

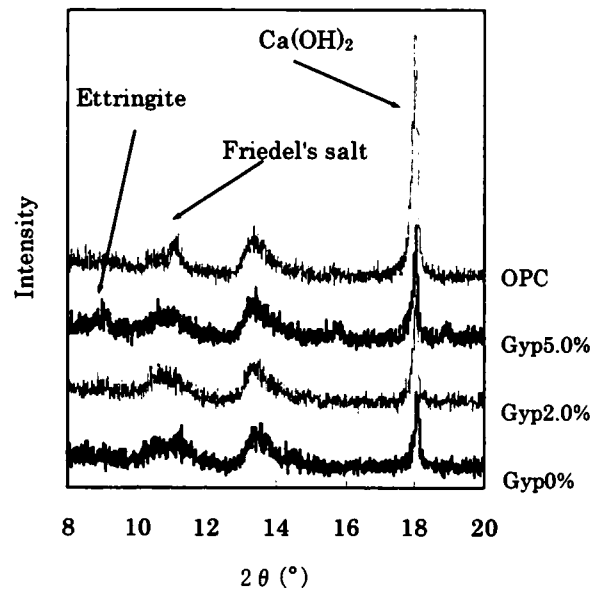


Fig. 7.12 X-ray diffraction profile of mortar with addition of 0.1 mass% Cl^-

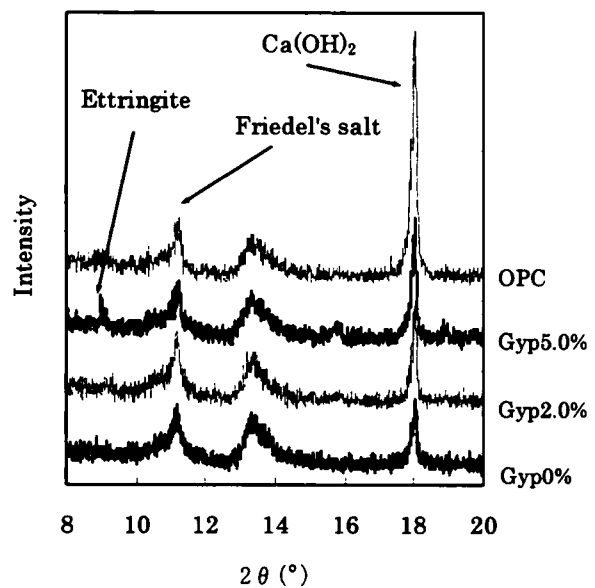


Fig. 7.13 X-ray diffraction profile of mortar with addition of 0.4 mass% Cl^-

した塩化物イオンの固定のメカニズムと類似している。

以上より、塩化物イオンを内在するモルタルにおいては、普通ポルトランドセメントによる塩化物イオンの固定は、フリーデル氏塩と C-S-H によると考えられるが、フリーデル氏塩による固定が卓越するものと推定される。一方、高炉スラグ微粉末による塩化物イオンの固定は、フリーデル氏塩と C-S-H によると考えられるが、C-S-H による固定がフリーデル氏塩による固定に先行して生じるものと推定される。高炉スラグ微粉末にセッコウを添加すると、主としてフリーデル氏塩による固定が抑制され固定塩化物イオン量が減少するものと考えられる。

c) 空隙径分布

養生 26 週におけるモルタルの空隙径分布を Fig. 7.14 に示す。空隙径 $2\mu\text{m}$ 以下の空隙を、空隙径 6nm 以下、6~20nm、20~50nm、50~100nm、100nm~ $2\mu\text{m}$ に分けて整理した。なお、空隙径 6nm~ $2\mu\text{m}$ の範囲の空隙は毛細管空隙に、空隙径 6nm 以下の空隙はゲル空隙に相当する³¹⁾。

OPC は、塩化物イオン添加量が増加すると、総空隙量はほとんど変化しないが、100nm~ $2\mu\text{m}$ の空隙が減少し、空隙径分布が若干小さい方へシフトする傾向にある。普通ポルトランドセメントを使用した硬化体の塩化物イオンの添加による空隙構造の変化については諸説あるが^{32),33)}、本研究では粗大な空隙量が減少する傾向が認められた。井元らは、塩化カリウムを添加したエーライトの水和反応について検討し、塩化物イオンが C-S-H に固定されることにより、その形態が変化し硬化体中の大きな径の空隙が増加することを示している³⁴⁾。本研究においては、OPC における塩化物イオンの固定はフリーデル氏塩によるものが主体であると推定されたことから、塩化物イオンの固定による C-S-H の形態の変化が空隙構造に与える影響が小さく、空隙の粗大化が生じなかったものと推定される。

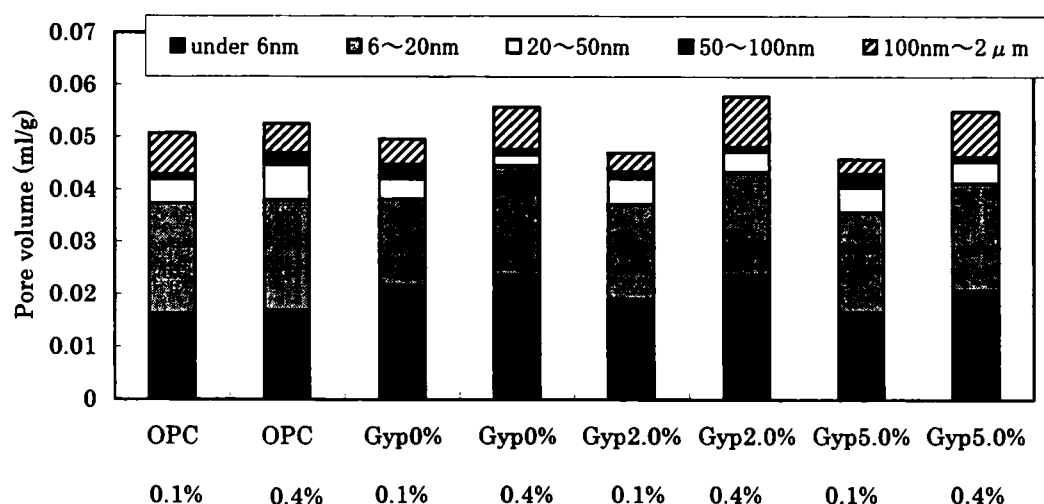


Fig. 7.14 Pore volume of mortar with addition of Cl-

Gyp0%は、塩化物イオン添加量に関わらず、OPC に比べて 6nm 以下の空隙が増加している。高炉スラグ微粉末の水和反応により、C-S-H に相当するゲル空隙が増加しているものと考えられる。塩化物イオン添加量 0.4%の場合、総空隙量が増加する傾向にあり、100nm~2 μ m および 20nm 以下の空隙の増加が顕著である。既に述べたように、高炉スラグ微粉末を混合した場合、C-S-H への塩化物イオンの固定が卓越すると推定される。100nm~2 μ m の空隙の増加は、塩化物イオンの固定による C-S-H の形態の変化によるものと推定される³⁴⁾。また、20 nm 以下の微細な空隙の増加は、塩化物イオンによる高炉スラグ微粉末の水和反応の促進効果によると推定される²⁹⁾。

Gyp2.0%は、塩化物イオン添加量 0.1%の場合、Gyp0%よりも 6nm 以下の空隙が減少し、6~20nm、20~50nm の空隙が増加している。これは、塩化物イオンの影響よりは、セッコウ添加の影響によると考えられる。すなわち、C-S-H の構造の変化に起因する空隙の粗大化であると推定される³⁰⁾。塩化物イオン添加量 0.4%の場合、Gyp0%に比べて 6nm 以下の空隙と 100nm~2 μ m の空隙が増加する傾向にある。これは、上述した塩化物イオンの影響であると推定される。添加量 0.4%の場合は、セッコウの添加による空隙構造の変化に比べて、塩化物イオンによる空隙構造の変化が卓越しているものと考えられる。

Gyp5.0%は、塩化物イオン添加量 0.1%の場合、Gyp2.0%とほぼ同様の挙動を示しているが、6nm 以下の空隙がさらに減少している。これは、セッコウ添加量の増加により、エトリンガイトの生成による毛細管空隙の増加や³⁵⁾、上述の C-S-H の構造の変化がより顕著になったものと推定される^{30),34)}。塩化物イオン添加量 0.4%の場合も Gyp2.0%とほぼ同様の挙動を示しているが、Gyp0%に比べて 6nm 以下の空隙の減少が認められる。これは、上述したセッコウの添加による空隙構造の変化であると推定される。セッコウ添加量の増加により、塩化物イオン添加量が多い領域においても、セッコウによる空隙構造の変化が認められたものと考えられる。

d)鉄筋腐食

養生期間と鉄筋の腐食減量の関係を、塩化物イオンの添加量ごとに Fig. 7.15~ Fig. 7.17 に示す。

塩化物イオン添加量 0.1%においては、養生 26 週で Gyp5.0%に腐食減量が認められるが、その他の場合は腐食減量は認められなかった。

塩化物イオン添加量 0.2%の場合、いずれの配合についても養生 13 週から腐食減量が認められるが、OPC、Gyp0%および Gyp2.0%は、養生 52 週における減量が高々0.1%程度であり、腐食のレベルは低い。しかし、Gyp5.0%については、養生 13 週の減量が約 0.1%、養生 52 週では 0.25%となっており、他の配合に比べて腐食のレベルは高い傾向にある。

塩化物イオン添加量 0.4%の場合も、いずれの配合も養生 13 週から腐食減量が認められるが、添加量 0.4%の場合に比べて腐食減量は増加している。OPC よりも、高炉スラグ微粉末を使用した系において、腐食減量の増加が顕著である。特に Gyp5.0%の腐食減量の増加が著しいことがわかる。

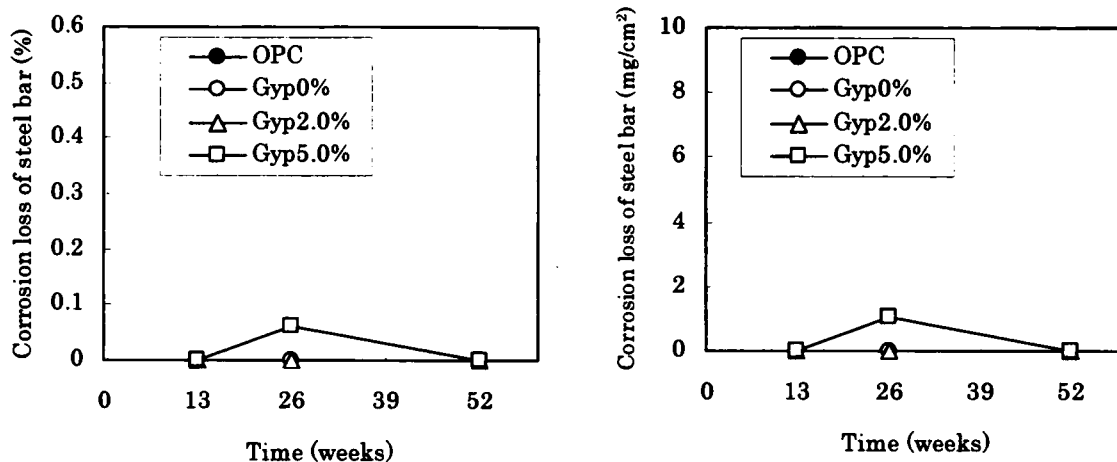


Fig. 7.15 Corrosion loss of steel bar in mortar with addition of 0.1 mass% Cl⁻

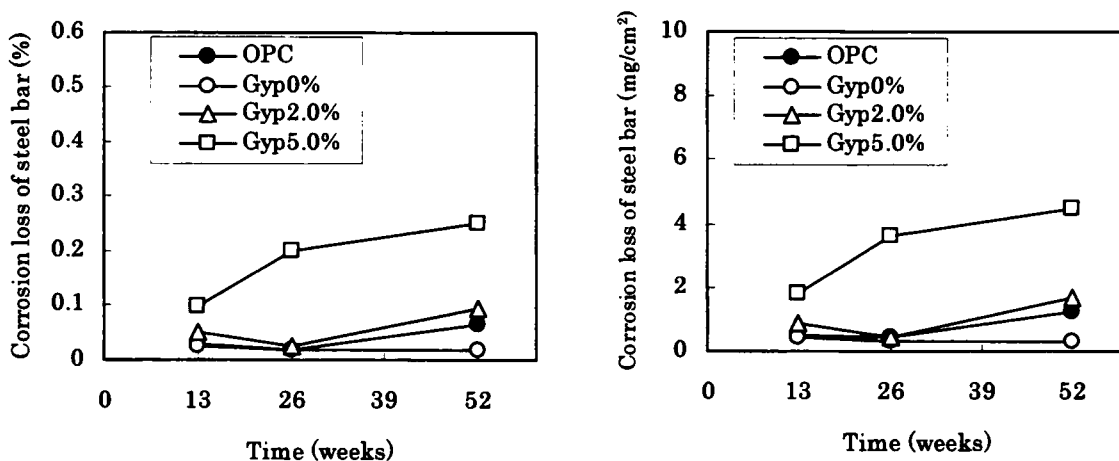


Fig. 7.16 Corrosion loss of steel bar in mortar with addition of 0.2 mass% Cl⁻

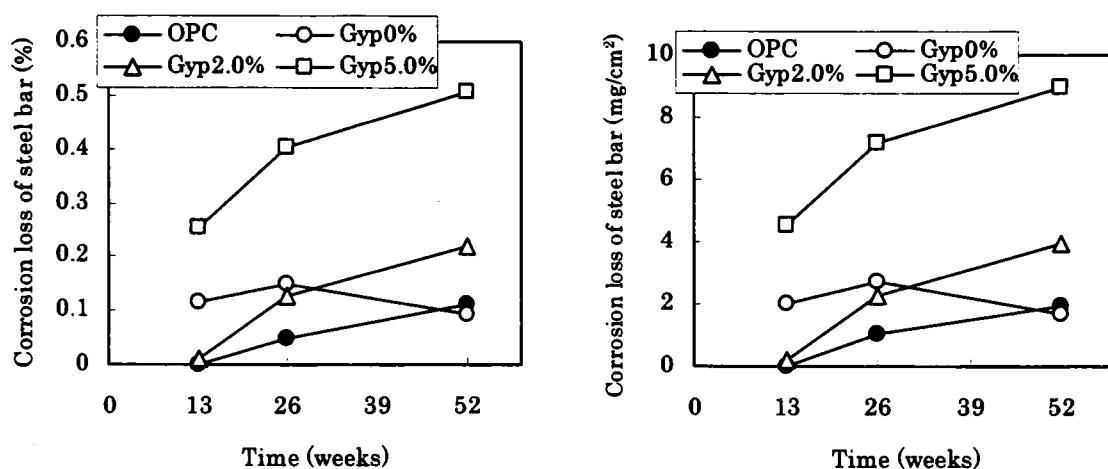


Fig. 7.17 Corrosion loss of steel bar in mortar with addition of 0.4 mass% Cl⁻

以上より、内在する塩化物イオン量が増加すると、高炉スラグ微粉末を使用した方が鉄筋の腐食が進行すること、高炉スラグ微粉末へのセッコウの添加量を SO_3 量換算で 5.0% 程度まで増加させると、鉄筋腐食の進行が促進される傾向にあることがわかった。

硬化体に水和物として固定されない塩化物イオン、すなわち水溶性塩化物イオンは、鉄筋腐食の原因になると考えられている³⁶⁾。水溶性塩化物イオン量と鉄筋の腐食減量の関係を Fig. 7.18 に示す。いずれの配合についても、水溶性塩化物イオン量の増加にともない腐食減量が増加している。しかし、同一水溶性塩化物イオン量における腐食減量は、OPC

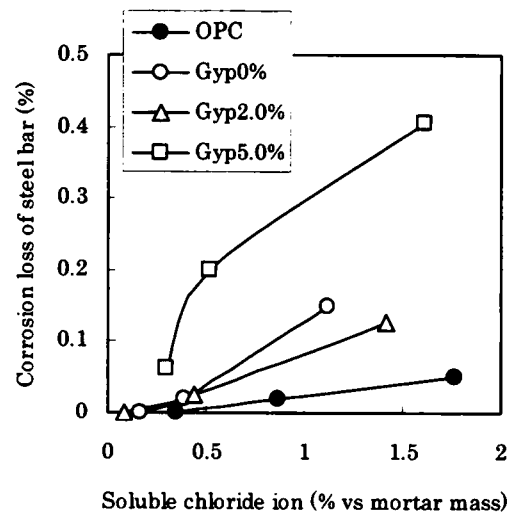


Fig. 7.18 Relationship between soluble chloride ion and corrosion loss of steel bar

が最も小さく、Gyp0%と Gyp2.0%が同程度で OPC よりも若干増加し、Gyp5.0%は他の配合に比べて著しく大きいことがわかる。これは、高炉スラグ微粉末を使用した場合、同一水溶性塩化物イオン量においては、普通ポルトランドセメントを単独で使用した場合に比べて鉄筋の腐食が進行する可能性を示唆している。また、セッコウ添加量を SO_3 量換算で 5.0%程度まで増加した場合、鉄筋腐食がより進行しているが、固定塩化物イオン量の減少のみから説明することは困難である。水溶性塩化物イオンが鉄筋腐食の要因になっているものと考えられるが、他の要因についても考慮する必要があると考えられる。

モルタルやコンクリート中の鉄筋腐食に影響を与える重要な要因として、硬化体の中性化が挙げられる^{37),38),39)}。高炉スラグ微粉末の水和により水酸化カルシウムが消費されるため、高炉スラグ微粉末を使用した配合は、OPC に比べて硬化体中の pH が低下しているものと考えられる¹⁹⁾。しかし、本研究では中性化深さを測定していないが、Fig. 7.13 に示したように、いずれの配合についても水酸化カルシウムの生成が認められていること、また、鉄筋腐食が顕著であった Gyp5.0%においては、セッコウの添加により水酸化カルシウムの生成量は増加するものと推定されることから¹⁹⁾、中性化の影響により腐食が促進されたとは考え難い。ただし、細孔溶液中の水酸化イオン濃度の低下により、腐食が生じる塩化物イオン濃度の限界値が低下するとの指摘もあり、さらに水酸化物イオン濃度の測定も含めた詳細な検討が必要であろう⁴⁰⁾。

硬化体中のイオンの移動や酸素の透過性は、空隙構造の影響を強く受ける⁴¹⁾。Fig. 7.14 に示したように、高炉スラグ微粉末を使用した配合は、塩化物イオン添加量 0.4%の場合、空隙径 100nm 以上の空隙が増加する傾向にある。高炉スラグ微粉末を使用した場合、塩化物イオン添加量が多いと、粗大な空隙の増加により硬化体中の塩化物イオンの移動や外部からの酸素の透過が容易になり、鉄筋腐食が促進される可能性が考えられる⁴¹⁾。固定塩化物イオン量の少ない

Gyp5.0%においては、空隙構造の変化、水溶性塩化物イオンの増加、硬化体中の pH の低下等の相乗効果により鉄筋腐食が促進された可能性が考えられる。

Gyp5.0%の腐食減量の増加傾向は、Fig. 7.17 に示すように、養生 13 週ですでに顕著に認められている。セッコウ添加量を増加した場合、塩化物イオンの固定や空隙構造に影響を与えると考えられるエトリンガイト生成量が増加する。エトリンガイトは初期材齢から生成されるため、セッコウ添加量の増加による鉄筋腐食促進の原因についてより詳細に考察するためには、初期材齢の塩化物イオン量や空隙構造の変化について検討する必要があると考えられる。

7.4.2 内在塩化物イオンの影響 (W/B=0.33 の場合)

W/B=0.33 については、高炉スラグ微粉末を使用した配合について検討を行なった。

a)モルタル中の塩化物イオン量

塩化物イオン添加量 0.4%の場合についてのみ検討した。塩化物イオン量を Fig. 7.19 に示す。全塩化物イオン量は、高炉スラグ微粉末使用の有無に関わらず 0.5%程度の値となっており、添加量に比べて増加している。固定塩化物イオン量は、Gyp0%は 0.2%程度で、セッコウ添加量の増加にともない減少する傾向にある。これらの傾向は、Fig. 7.9 に示した W/B=0.50 の場合と同様である。塩化物イオンの固定性状は、水結合材比の影響をあまり受けず、結合材の種類や生成する水和物の影響を強く受けるものと推定される。

b)塩化物イオンの固定と水和物の関係

塩化物イオン添加量 0.1%の場合の XRD 測定

結果を Fig. 7.20 に示す。いずれの場合もフリーデル氏塩の明確なピークは認められない。Gyp5.0%については、エトリンガイトの生成が認められる。セメントサスペンションにおける検討で、高炉スラグ微粉末混合系では、C-S-H への固定が先行して生じると推定した。添加量 0.1%の場合、材齢初期にほとんどの塩化物イオンが C-S-H へ固定されるため、フリーデル氏塩の生成が認められないものと推定される。

塩化物イオン添加量 0.4%の場合の XRD 測定結果を Fig. 7.21 に示す。セッコウ添加の有無に関わらず、フリーデル氏塩の生成が認められる。Gyp5.0%については、エトリンガイトの生成も認められる。フリーデル氏塩の回折強度は、Gyp0%および Gyp2.0%はほぼ同等であるが、Gyp5.0%はこれらに比べてやや弱くなっている。セッコウの添加によりエトリンガイトの生成量が増加し、フリーデル氏塩による塩化物イオンの固定が抑制されたものと考えられる。

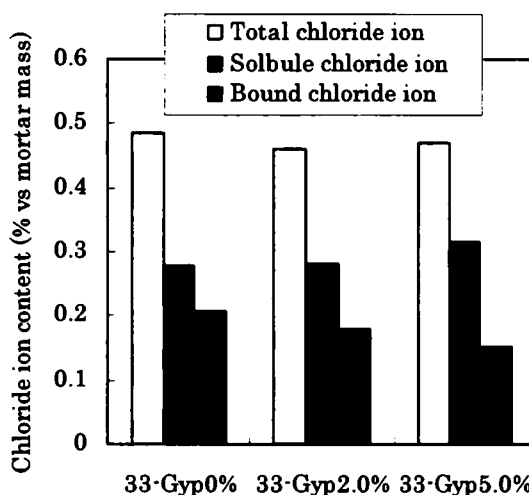


Fig. 7.19 Chloride ion content in mortar with addition of 0.4 mass% Cl⁻

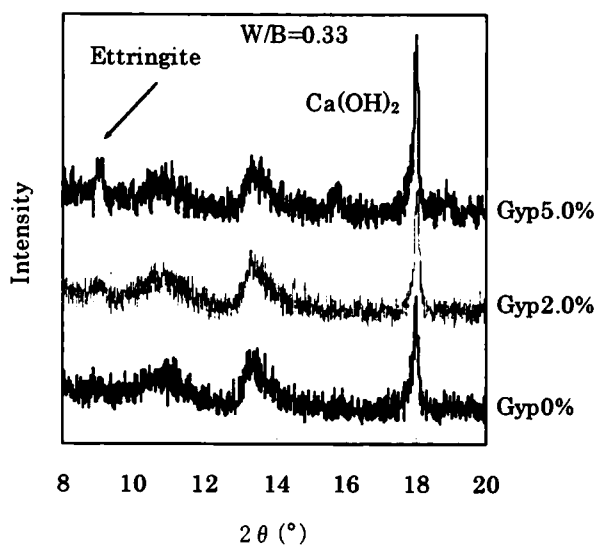


Fig. 7.20 X-ray diffraction profile of mortar with addition of 0.1 mass% Cl^-

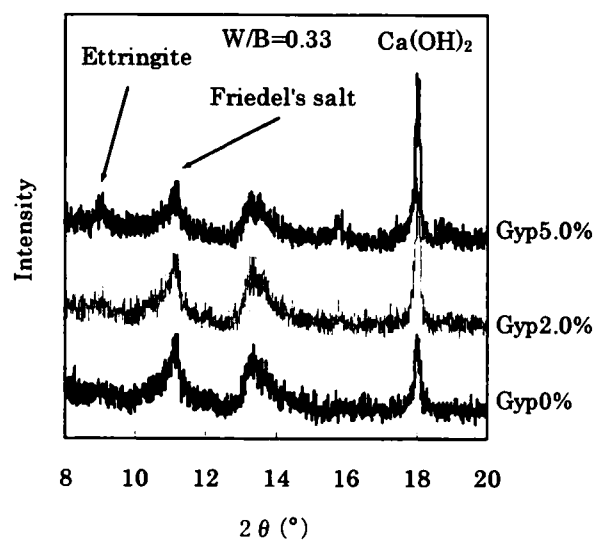


Fig. 7.21 X-ray diffraction profile of mortar with addition of 0.4 mass% Cl^-

以上の傾向は、Fig. 7.12 および Fig. 7.13 に示した $W/B=0.50$ の場合と同様である。水和生成物による塩化物イオンの固定性状は、水結合材比の影響をあまり受けないものと考えられる。

c) 空隙径分布

養生 26 週におけるモルタルの空隙径分布を Fig. 7.22 に示す。測定は、塩化物イオン添加量 0.4% の場合についてのみ行った。なお、比較のため $W/B=0.50$ の結果を併記した。空隙径 $2\mu\text{m}$ 以下の空隙を、空隙径 6nm 以下、6~20nm、20~50nm、50~100nm、100nm~ $2\mu\text{m}$ に分けて整理した。なお、空隙径 6nm~ $2\mu\text{m}$ の範囲の空隙は毛細管空隙に、空隙径 6nm 以下の空隙はゲル空隙に相当する³¹⁾。

いずれの配合についても、 $W/B=0.50$ に比べて総空隙量が減少していることがわかる。空隙径ごとにみると、いずれの配合についても、空隙径 6nm 以下、50~100nm および 100nm~ $2\mu\text{m}$ の空隙量は水結合材比に関わらずほぼ同等であるが、空隙径 6~20nm と 20~50nm の空隙量は水結合材比の低下により減少している。セッコウ添加の影響をみると、添加量の増加にともない空隙径 6nm 以下の空隙量が減少し、6~20nm と 20~50nm の空隙量が増加する傾向にある。これは、 $W/B=0.50$ の場合と同様に、セッコウ添加による C-S-H の構造変化に起因する空隙の粗大化やエトリンガイトの生成による毛細管空隙の増加によるものと推定される。

以上のように、水結合材比の低下により毛細管空隙のうち 6~50nm の小径の空隙が減少すること、低水結合材比においてもセッコウの添加による空隙構造の変化が認められることがわかった。

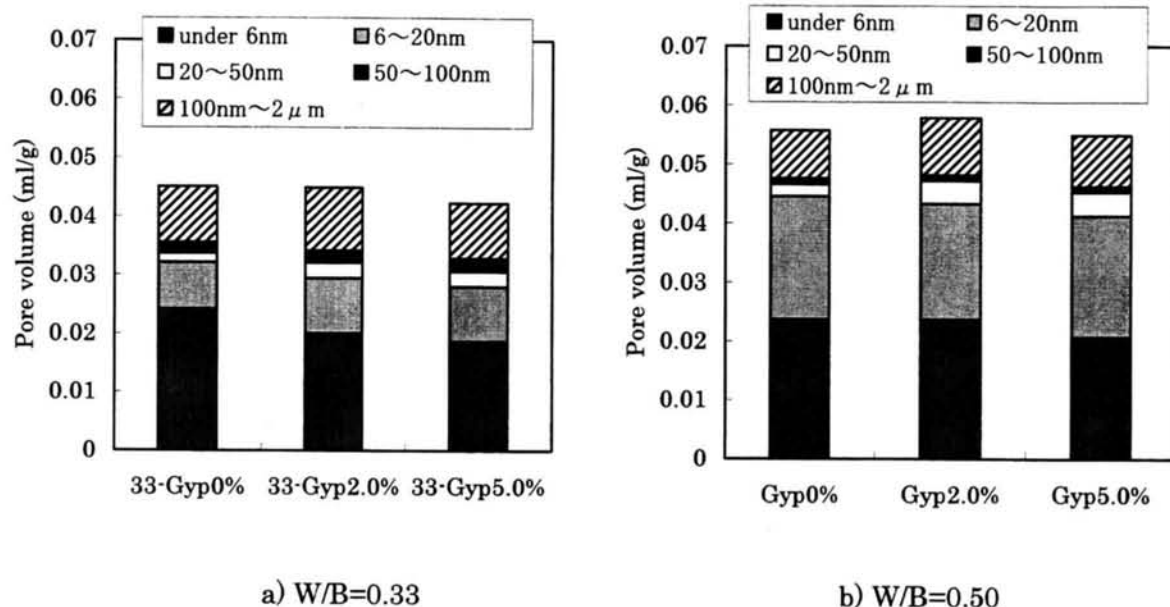


Fig. 7.22 Pore volume of mortar with addition of 0.4 mass% Cl⁻

d)鉄筋腐食

養生期間と鉄筋の腐食減量の関係を、塩化物イオンの添加量ごとに Fig. 7.23～ Fig. 7.25 に示す。

塩化物イオン添加量 0.1%においては、いずれの配合も腐食減量は認められなかった。

塩化物イオン添加量 0.2%の場合、いずれの配合についても養生 13 週から腐食減量が認められる。Gyp0%および Gyp2.0%は、材齢の経過にともなう腐食減量の増加はわずかであり、腐食のレベルは低い。Gyp5.0%は、他の配合に比べて腐食減量が多い傾向にあるが、養生 52 週の腐食減量が 0.04%程度であり、腐食のレベルは低いと考えられる。また、いずれの配合も W/B=0.50 に比べて腐食減量は減少していることがわかる。

塩化物イオン添加量 0.4%の場合も、いずれの配合も養生 13 週から腐食減量が認められるが、添加量 0.2%の場合に比べて腐食減量は増加している。Gyp0%に比べて、セッコウを添加した Gyp2.0%と Gyp5.0%の腐食減量が増加していることがわかる。W/B=0.50 の場合と比較すると、いずれの配合も腐食減量が著しく減少している。特に Gyp5.0%の場合にその傾向が顕著に認められる。

以上のように、W/B=0.33 においても内在する塩化物イオン量が増加すると鉄筋腐食が生じるが、W/B=0.50 に比べて腐食レベルの低下が認められた。また、セッコウの添加により腐食減量の増加が認められるが、W/B=0.50 の場合に比べて腐食減量は著しく低下することがわかった。

W/B=0.50 においては、高炉スラグ微粉末へのセッコウの添加量が SO₃ 量換算で 5.0%の時

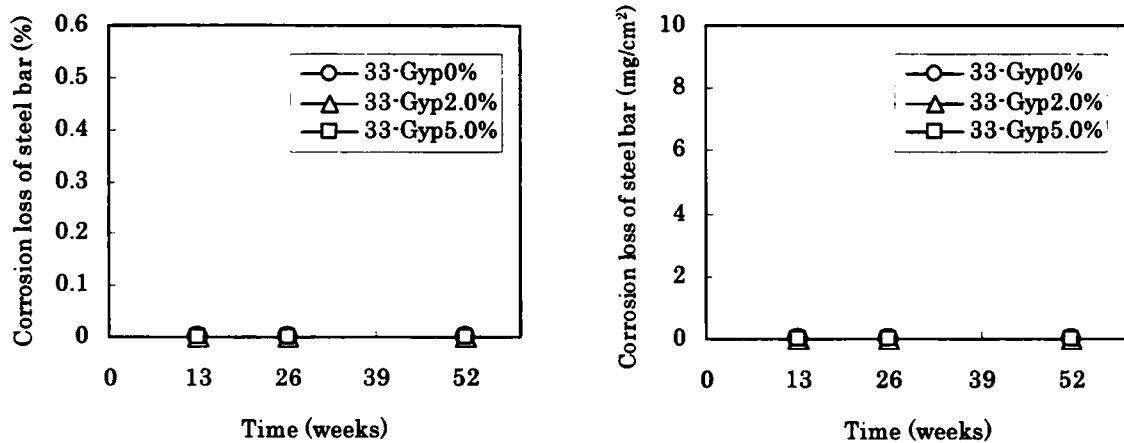


Fig. 7.23 Corrosion loss of steel bar in mortar with addition of 0.1 mass% Cl⁻

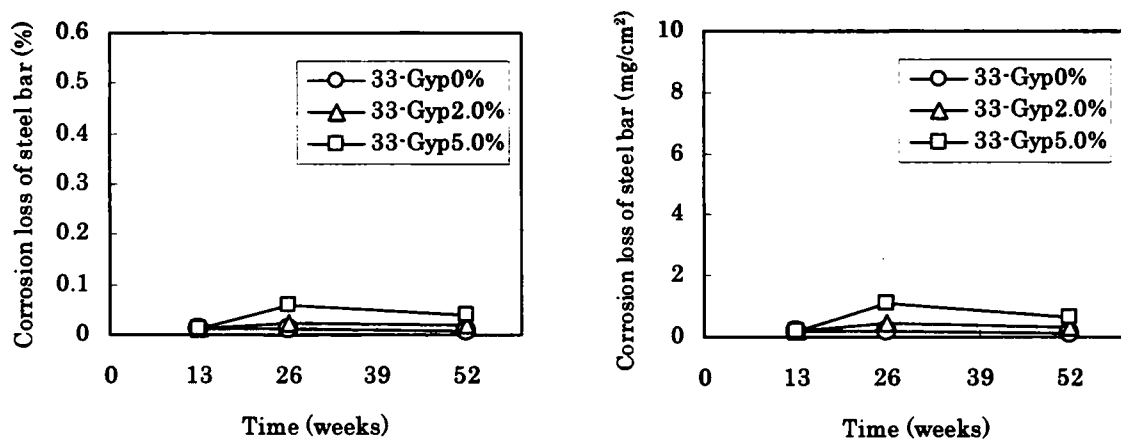


Fig. 7.24 Corrosion loss of steel bar in mortar with addition of 0.2 mass% Cl⁻

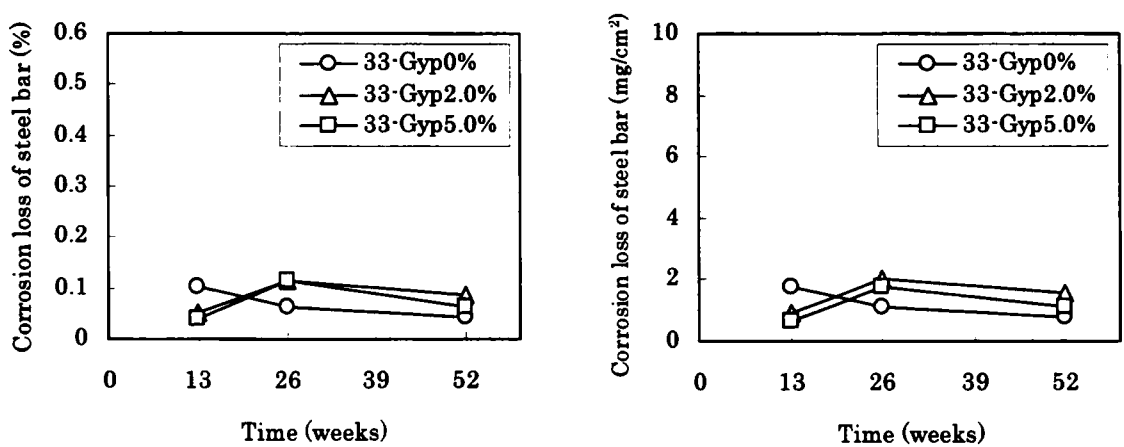


Fig. 7.25 Corrosion loss of steel bar in mortar with addition of 0.4 mass% Cl⁻

に、鉄筋腐食が顕著に認められた。これは、空隙構造の粗大化と水溶性塩化物イオンの増加との相乗効果によるものと推定した。W/B=0.33 においては、セッコウ添加量 5.0%の腐食減量は W/B=0.50 の場合に比べて減少した。Fig. 7.19 に示したように、水溶性塩化物イオン量はいずれの水結合材比の場合も同程度である。一方、空隙構造は水結合材比の低下により変化しており、総空隙量が減少する傾向にある。硬化体の緻密化により塩化物イオンの移動や外部からの酸素の透過が困難になり、腐食のレベルが低くなったものと推定される。

7.4.3 外来塩化物イオンの影響

外来塩化物イオンの影響は、W/B=0.50 についてのみ検討を行なった。

a) モルタル中の塩化物イオン量

3%塩水養生 52 週における、モルタル中の塩化物イオン量を Fig. 7.26 に示す。

OPC の全塩化物イオン量は、モルタル表面からの距離が 5~10mm の部分で約 1.1%、10mm より内部で約 0.8%となっており、モルタル硬化体の内部まで塩化物イオンが浸透していることが分かる。固定塩化物イオン量は、5~10mm の部分が約 0.2%、10mm より内部が約 0.1%である。浸透した塩化物イオンの多くが、固定されることなく硬化体中に存在しているものと考えられる。

Gyp0%、Gyp2.0%および Gyp5.0%は、5~10mm の部分、10mm より内部ともに OPC に比べて全塩化物イオン量は減少している。特に、10mm より内部の減少が著しいことがわかる。高炉スラグ微粉末を使用することにより、硬化体内部への塩化物イオンの浸透が抑制されているものと考えられる 4),5),6),7),8)。セッコウ添加の影響をみると、5~10mm の部分については、

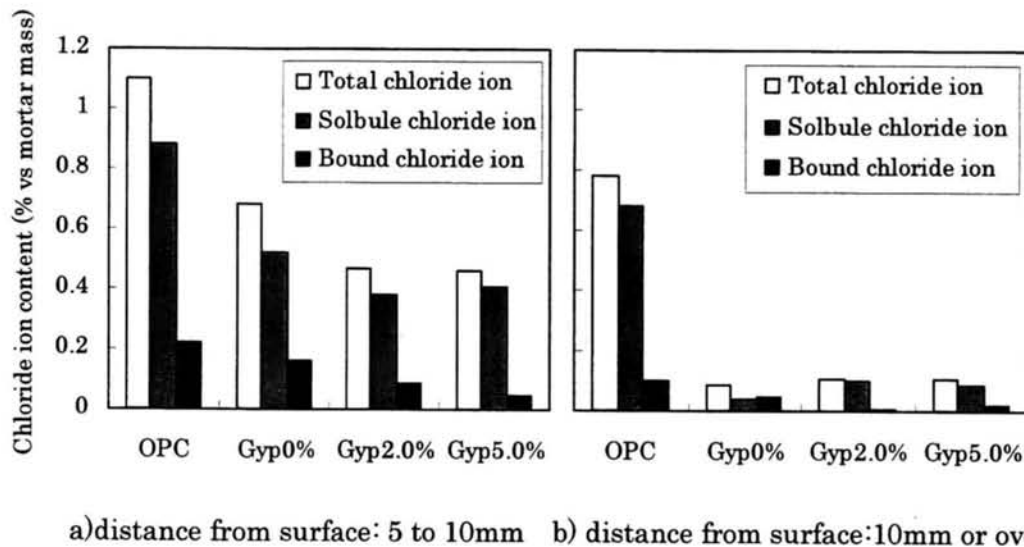


Fig. 7.26 Chloride ion content in mortar cured in a NaCl solution of 3% Cl⁻

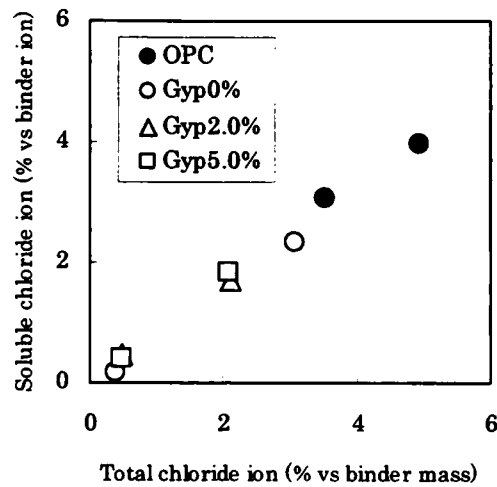


Fig. 7.27 Relationship between total chloride ion and soluble chloride ion

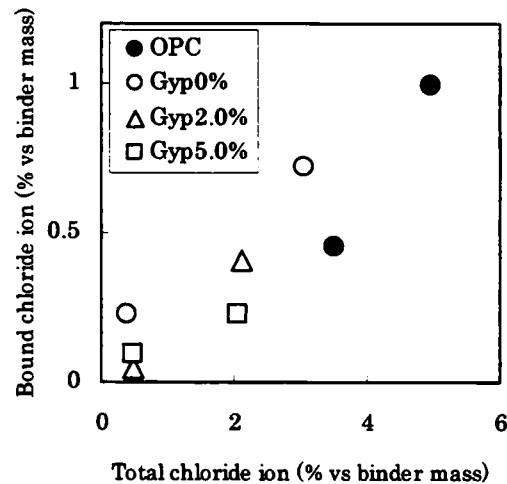


Fig. 7.28 Relationship between total chloride ion and bound chloride ion

セッコウを添加することにより全塩化物イオン量、水溶性塩化物イオン量、固定塩化物イオン量ともに減少する傾向にある。固定塩化物イオン量については、セッコウ添加量の増加にともない、より減少する傾向にある。10mm より内部については、全塩化物イオン量はセッコウ添加量に関わらず 0.1%程度であるが、セッコウを添加した Gyp2.0%および Gyp5.0%については、固定塩化物イオン量がほとんど認められない。

以上の結果を、全塩化物イオン量と水溶性塩化物イオン量の関係ならびに全塩化物イオン量と固定塩化物イオン量の関係として整理し、それぞれ、Fig. 7.27、Fig. 7.28 に示す。なお、ここでは Fig. 7.26 の結果を単位結合材当たりの塩化物イオン量に換算して整理した。いずれの

配合についても、全塩化物イオン量の増加にともない水溶性塩化物イオン量、固定塩化物イオン量ともに増加する傾向にあることがわかる。OPC については、内在塩化物イオンの影響を検討した場合に比べて、塩化物イオンの固定量が増加している。Fig. 7.3 に示したように、高炉スラグ微粉末の塩化物イオン固定能力は、普通ポルトランドセメントに比べて高いものと考えられるが、ここでは、高炉スラグ微粉末使用の有無による固定能力の大きな変化は認められなかった。

b) 空隙径分布

OPC と Gyp0% の空隙径分布を Fig. 7.29 に示す。ここでは、空隙径 $2\mu\text{m}$ 以下の空隙を、空隙径 6nm 以下、6~20nm、20~50nm、50~100nm、100nm~ $2\mu\text{m}$ に分けて整理した。なお、空隙径 6nm~ $2\mu\text{m}$ の範囲の空隙は毛細管空隙に、空隙径 6nm 以下の空隙はゲル空隙に相当する³¹⁾。

いずれの場合も、表面からの距離に関わらず空隙径分布はほぼ同等の傾向を示している。表面からの距離が 5mm よりも内側では、硬化体の空隙は一様に分布しているものと推定される。

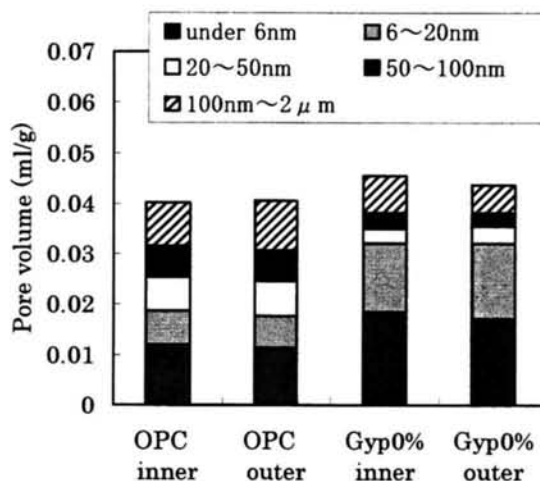


Fig. 7.29 Pore volume of mortar

Gyp0% は、OPC に比べて総空隙量が増加している。また、OPC に比べて 6nm 以下および 6~20nm の空隙量が増加し、20~50nm および 50~100nm の空隙量が減少する傾向にある。高炉スラグ微粉末を混合することにより、総空隙量は増加するものの、小径の毛細管空隙あるいはゲル空隙の増加により硬化体が緻密になっているものと考えられる。硬化体中のイオンの移動は空隙構造に依存することが知られており、空隙径分布が小さい方へシフトする程、またゲル空隙が増加する程、移動速度が減少する⁴¹⁾。Fig. 7.26 に示したように、Gyp0% では 10mm より内部の塩化物イオン量が OPC に比べて著しく減少している。上述のように、高炉スラグ微粉末の混合により硬化体が緻密になり、内部への塩化物イオンの浸透が抑制されたものと推定される^{7),8)}。

c) 塩化物イオンの固定と水和物の関係

表面からの距離が 5~10mm の部分のモルタル硬化体の XRD 測定結果を Fig. 7.30 に示す。OPC は、フリーデル氏塩のピークが認められる。これは、Fig. 7.26 に示した塩化物イオンの固定に、フリーデル氏塩が寄与していることを示すものである。OPC の固定塩化物イオン量は、内在塩化物イオンの影響を検討した場合に比べて増加した。これは、外部からの水分供給があるため、湿空養生を行なった内在塩化物イオンの影響を検討した場合に比べて、C-S-H やフリーデル氏塩による塩化物イオンの固定量が増加したものと推定される⁷⁾。Gyp0%、Gyp2.0% および Gyp5.0% についても、フリーデル氏塩の回折ピークが認められる。高炉スラグ微粉末

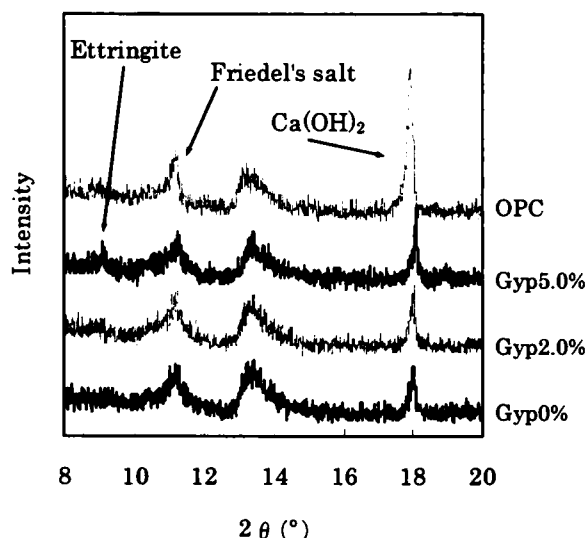


Fig. 7.30 X-ray diffraction profile of mortar
(distance from surface: 5 to 10mm)

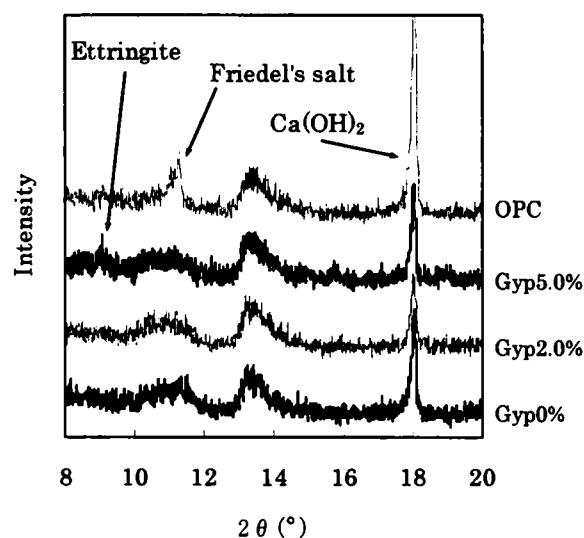


Fig. 7.31 X-ray diffraction profile of mortar
(distance from surface: 10mm or over)

を混合した配合においても、フリーデル氏塩により塩化物イオンが固定されているものと考えられる。ただし、OPC に比べて回折強度は低い傾向にある。また、Gyp5.0%では、セッコウの添加によりわずかではあるがフリーデル氏塩の回折強度が低下する傾向にある。この場合、同時にエトリンガイトのピークも認められる。Fig. 7.26 に示したように、Gyp0%、Gyp2.0% および Gyp5.0%の固定塩化物イオン量は、OPC に比べて減少している。これは、フリーデル氏塩による固定量の減少によると考えられる。また、セッコウの添加による固定塩化物イオン量の減少は、エトリンガイトの生成が継続することによりフリーデル氏塩の生成が抑制されたことに起因するものと推定される。なお、セメントサスペンションあるいは塩化物イオンを内在する場合のモルタル硬化体に比べて、高炉スラグ微粉末を混合した系の塩化物イオン固定量が減少する傾向にある。これは、C-S-H に固定される塩化物イオン量が減少したものと推定される。すなわち、水和初期から塩化物イオンが存在する系においては、水和反応の過程において多くの塩化物イオンが C-S-H に固定されるが、硬化体の外部から塩化物イオンが浸透する場合は、C-S-H による塩化物イオンの固定量が減少するものと推定される。

表面から 10mm より内部のモルタル硬化体の XRD 測定結果を Fig. 7.31 に示す。OPC では、フリーデル氏塩の生成が認められる。硬化体内部まで浸透した塩化物イオンが、フリーデル氏塩として固定されたものと考えられる。Gyp0%、Gyp2.0% および Gyp5.0% については、フリーデル氏塩のピークが認められない。Fig. 7.26 に示したように、高炉スラグ微粉末を混合した配合においては、10mm より内部への塩化物イオンの浸透量が少なく、固定塩化物イオン量もほとんど認められない。これは、塩化物イオンの固定能力の変化よりも、硬化体の緻密化により塩化物イオンの内部への浸透量が減少したため生じたものと考えられる⁶⁾。

d)鉄筋腐食

養生 52 週において、OPC のみ、わずかではあるが鉄筋腐食が認められた。鉄筋の腐食減量は 0.06%であった。高炉スラグ微粉末を混合した配合は、いずれの場合も鉄筋の腐食は確認されなかった。Fig. 7.26 に示したように、高炉スラグ微粉末を使用することにより、塩化物イオンの浸透が抑制されるため、鉄筋腐食に対する抵抗性が向上するものと考えられる。なお、内在塩化物イオンの影響の場合に認められたセッコウの添加による腐食減量の増加は、ここでは認められなかった。これは、高炉スラグ微粉末の使用による塩化物イオン浸透量の抑制効果が卓越し、セッコウによる固定塩化物イオン量や空隙構造の変化が鉄筋腐食に与える影響が小さくなったためであると考えられる。

なお、外来塩化物イオンの影響については、 $W/B=0.33$ については検討を行なわなかったが、水結合材比の低下にともない空隙構造がより緻密になると考えられるため、塩化物イオンの浸透量が減少し、鉄筋の腐食減量も減少するものと考えられる。 $W/B=0.50$ の結果から考えて、 $W/B=0.33$ においてもセッコウの添加が塩化物イオンの浸透量ならびに鉄筋の腐食減量に与える影響は少ないものと推定される。

7.4.4 塩化物イオン含有量の上限值

以上の検討結果を基に、鉄筋防食性能維持の観点から、高炉スラグ微粉末を使用した粉体系高流動コンクリートにおける塩化物イオン含有量の上限值を考える。

7.4.2 と 7.4.3 の結果から、内在塩化物イオンの影響を考慮することが重要である。セッコウを添加する場合、特に重要である。Fig. 7.23～Fig. 7.25 の結果から、モルタル中の内在塩化物イオン量がモルタル質量の 0.1%以下であれば、セッコウ使用の有無に関わらず、塩化物イオンによる鉄筋腐食は生じない可能性が高いと考えられる。モルタル質量の 0.1%を結合材質量に対する質量%に換算すると、0.33%となる。この値と Table 6.5 に示した配合から、高炉スラグ微粉末を使用した粉体系高流動コンクリートにおける塩化物イオン含有量の上限值を推定すると、 1.65kg/m^3 になる。本研究はモルタルレベルで検討を行っているため、コンクリート中の鉄筋腐食性状をそのまま反映するものではないが、ひとつの指標として捉えることができる。JIS A 5308「レディーミクストコンクリート」に規定されている塩化物含有量の上限値は 0.30kg/m^3 であり⁴²⁾、本研究の結果から推定される上限値に比べて低いレベルにある。そのため、実用上は生コンクリート工場で通常用いられている 0.30kg/m^3 を管理基準とすることにより、内在塩化物イオンによる鉄筋腐食を防止することが十分可能であると考えられる。これにより、第 6 章で提案した高炉スラグ微粉末にセッコウを多量に添加する条件においても、鉄筋防食性能を維持できるものと考えられる。

外来塩化物イオンの影響については、セッコウ添加の有無に関わらず、ひび割れ等の欠陥が無い限り、塩化物イオンの影響による鉄筋腐食が生じる可能性は低いと考えられるので、上記の塩化物イオン含有量を遵守することで鉄筋防食性能を維持できると考える。

7.5 本章のまとめ

モルタル中の塩化物イオンの挙動と鉄筋腐食に与える高炉スラグ微粉末ならびに高炉スラグ微粉末に添加されたセッコウの影響を検討した。得られた結果を以下に示す。

- (1) 高炉スラグ微粉末を使用することにより、普通ポルトランドセメントを単独で使用的場合に比べて、塩化物イオン固定量が増加した。高炉スラグ微粉末による塩化物イオンの固定は、C・S・H による固定がフリーデル氏塩による固定に先行して生じるものと推定される。セッコウの添加により、塩化物イオン固定量が減少した。これは、エトリンガイト生成量の増加にともなうフリーデル氏塩生成量の減少によると考えられる。さらに、C・S・H による固定量の減少についても、その可能性が示唆された。
- (2) 高炉スラグ微粉末を使用したモルタル中の鉄筋腐食は、内在塩化物イオンの影響を受ける場合、 $W/B=0.50$ においては普通ポルトランドセメントを単独で使用的場合に比べて若干促進される傾向が認められた。これは、塩化物イオンの影響を受け、硬化体の空隙構造が粗大化することにより、塩化物イオンの移動や酸素の透過が容易になったためであると推定される。セッコウ添加量を SO_3 量換算で 5.0% まで増加させると、鉄筋腐食が促進される傾向にあった。セッコウ添加による硬化体の空隙構造の粗大化と水溶性塩化物イオンの増加との相乗効果により、鉄筋腐食が促進された可能性が考えられる。 $W/B=0.33$ の場合は、 $W/B=0.50$ に比べて鉄筋腐食は抑制される傾向にあった。これは、空隙構造の緻密化により塩化物イオンの移動や酸素の透過が困難になったためであると推定される。
- (3) 外来塩化物イオンの影響を受ける場合、高炉スラグ微粉末を使用したモルタルにおいては鉄筋腐食は確認されなかった。これは、高炉スラグ微粉末の使用により硬化体が緻密になり、塩化物イオンの浸透が抑制されたためであると考えられる。この場合、セッコウ添加による鉄筋腐食性状の変化は認められなかった。

以上のように、高炉スラグ微粉末を粉体系高流動コンクリートに使用する場合は、鉄筋防食性能維持の観点から、内在塩化物イオン量をできるだけ減少することが必要である。セッコウを添加する場合は、内在塩化物イオンの影響による鉄筋腐食が促進される可能性があるため、特に内在塩化物イオン量の管理を厳しく行なう必要があると考えられる。内在塩化物イオン量の管理基準には、JIS A 5308「レディーミクストコンクリート」に規定されている塩化物含有量の上限值である 0.30kg/m^3 を用いることが望ましいと考える⁴²⁾。外来塩化物イオンの影響については、セッコウ添加の有無に関わらず、ひび割れ等の欠陥が無い限り、塩化物イオンの影響による鉄筋腐食が生じる可能性は低いと考えられるので、上記の塩化物含有量を遵守することで充分対応できると考えられる。これにより、第 6 章で提案した高炉スラグ微粉末にセッコウを多量に添加する条件においても、鉄筋防食性能を維持できるものと考えられる。

【参考文献】

- 1) 土木学会：高流動コンクリートに関する技術の現状と課題、pp.41-88(1996)
- 2) 小林孝一：混和材を用いた高流動コンクリートの細孔構造と鉄筋腐食に関する研究、京都大学学位論文(1999)
- 3) 宮川豊章：コンクリート構造物の耐久性上の問題点とその対策、塩害（その1、原因と腐食機構）、コンクリート工学、Vol.32、No.6、pp.66-71(1994)
- 4) 福手勤、濱田英則、山本邦夫：海洋環境に20年間暴露されたコンクリートの耐久性に関する研究、土木学会論文集、No.422/V-16、pp.43-52(1992)
- 5) 東邦和、小西正郎、白石祐彰、福田聡之：海水飛沫を受けるRC構造物の塩分浸透と鉄筋腐食に関する研究、コンクリート工学年次論文報告集、Vol.16、No.1、pp.781-786(1994)
- 6) セメント協会：コンクリート専門委員会報告F-49「海砂の塩分含有量とコンクリート中の鉄筋の発錆に関する研究」、pp.37-43(1999)
- 7) 染谷健司、大即信明、Tiong-Huan Wee、長滝重義：セメント硬化体中における塩素イオンの固定化性状、コンクリート工学年次論文報告集、Vol.11、No.1、pp.603-608(1989)
- 8) 鳥居和之、川村満紀、笹谷輝彦：コンクリートの塩素イオン透過性に関する研究、セメント・コンクリート論文集、No.44、pp.506-511(1990)
- 9) Von J. Tritthart, Bewehrungskorrosion-Zur Frage des Chloridbindevermögens von Zement, ZEMENT-KALK-GIPS, Vol.37, No.4, pp.200-204(1984)
- 10) 平尾宙、横山滋：セメント硬化体における塩化物イオンの固定性状、コンクリート工学年次論文報告集、Vol.23、No.2、pp.1-6(2001)
- 11) 米澤敏男、V. Ashworth、R. P. M. Procter：セメント水和物によるモルタル細孔溶液中のCl⁻固定のメカニズム、コンクリート工学年次論文報告集、Vol.10、No.2、pp.475-480(1988)
- 12) 中村明則、坂井悦郎、熊田哲也、大場陽子、矢野豊彦、大門正機：エーライトの水和に及ぼす塩化カリウムの影響、日本化学会誌、No.6、pp.433-437(1998)
- 13) 中村明則、坂井悦郎、西澤賢一、大場陽子、大門正機：ケイ酸カルシウム水和物による塩化物イオン、硫酸イオンおよびリン酸イオンの収着、日本化学会誌、No.6、pp.415-420(1999)
- 14) 白坂徳彦、入野清花、後藤孝治：セメントの塩素固定能に関する研究、第53回セメント技術大会講演要旨集、pp.22-23(1999)
- 15) 笹谷輝彦、鳥居和之、川村満紀：自然環境下に暴露したコンクリート中の鉄筋の腐食性状、コンクリート工学年次論文報告集、Vol.16、No.1、pp.787-792(1994)
- 16) 日本建築学会：高炉スラグ微粉末を使用するコンクリートの調合設計・施工指針（案）・同解説、pp.119-127(1996)
- 17) JIS A 6206「コンクリート用高炉スラグ微粉末」、pp.11(1997)
- 18) 荒井康夫：セメントの材料化学、大日本図書、pp.131-137(1990)
- 19) 宋 宗澤、ジナワス スパトラ、大門正機、近藤連一：高硫酸塩スラグセメントの水和反

- 応、Gypsum & Lime、No.163、pp.222-226(1979)
- 20) Jong-Kyu Lee、大場陽子、坂井悦郎、大門正機：CaCO₃およびCaCl₂の添加によるAFm相の変化、日本セラミックス協会第12回秋季シンポジウム講演予稿集、pp.1(1999)
- 21) 竹本豊、小林孝一：高炉スラグ微粉末が鉄筋腐食に与える影響に関する基礎的研究、土木学会第55回年次学術講演会講演概要集第V部門、pp.732-733(2000)
- 22) 平尾宙、羽原俊祐、久米美穂子：セメントサスペンションにおける塩化物イオンの挙動、セメント・コンクリート論文集、No.52、pp.74-81(1998)
- 23) 盛岡実：セメント系膨張材の水和反応と材料設計、東京工業大学学位論文、(1999)
- 24) 大即信明、横井聡之、下沢治：モルタル中鉄筋の不動態に及ぼす塩素の影響、土木学会論文集、No.360/V-3、pp.111-118(1985)
- 25) 日本コンクリート工学協会：コンクリート構造物の腐食・防食に関する試験方法ならびに規準(案)、pp.17(1987)
- 26) 日本コンクリート工学協会：超流動コンクリート研究委員会報告書(II)、pp.216-221(1994)
- 27) セメント協会：コンクリート専門委員会報告F-48「海砂の塩分含有量とコンクリート中の鉄筋の発錆に関する研究」、pp.22(1998)
- 28) W.Richartz, Die Bindung von Chlorid bei der Zementerhaertung, ZEMENT-KALK-GIPS, Nr.10, pp.447-456(1969)
- 29) 鯉淵清、中村明則、坂井悦郎、大沢栄也、大門正機：高炉スラグ微粉末の水和反応に及ぼす塩化カリウムの影響、無機マテリアル、Vol.6、pp.207-212(1999)
- 30) 坂井悦郎、中村明則、矢野豊彦、城安市、大門正機：エーライトの水和に及ぼすリン酸一水素カリウムあるいは二水セッコウの影響、日本化学会誌、No.3、pp.205-210(2000)
- 31) 平尾宙、内川浩、羽原俊祐：硬化セメントペーストの湿度及び硬化体構造の変化と自己収縮、コンクリート工学年次論文報告集、Vol.18、No.1、pp.705-710(1996)
- 32) C.M.Hansson, Th. Frølund and J.B. Markussen, The Effect of Chloride Cation Type on the Corrosion of Steel in Concrete by Chloride Salts, Cement and Concrete Research, Vol.15, pp.65-73(1985)
- 33) A.K.Suryavanshi, J.D.Scantlebury and S.B.Lyon, pore size distribution of OPC & SRPC Mortars in presence of Chlorides, Cement and Concrete Research, Vol.25, No.5, pp.980-988(1995)
- 34) 井元晴丈、坂井悦郎、中村明則、大門正機：塩化カリウムを添加したエーライトの水和反応と強度発現、材料、Vol.50、No.8、pp.807-811(2001)
- 35) 樋口隆行、盛岡実、坂井悦郎、大門正機：膨張材を混和したセメントペーストの膨張挙動におよぼす膨張材混和時期の影響、セメント・コンクリート論文集、No.54、pp.105-109(2000)

- 36) 大即信明、樫野紀元、片脇清士、小林明夫、宮川豊章：塩害(I)、技報堂出版、pp.31-34(1986)
- 37) 岸谷孝一、小林一輔、樫野紀元、宇野祐一：塩化物を含むコンクリート中における鉄筋腐食と中性化の関係、コンクリート工学論文集、Vol.2、No.1、pp.77-84(1991)
- 38) 北後征雄、小林茂広、菊池保考、宮川豊章、藤井 學：コンクリート構造物の鉄筋腐食に関する複合要因の影響、材料、Vol.45、No.9、pp.1048-1054(2001)
- 39) 荒巻 智、泉並良二、藤原申次、野村倫一：山陽新幹線総合診断の結果について、土木学会第 56 回年次学術講演会講演概要集第 V 部門、pp.650-651(2001)
- 40) C. L. Page and Ø.Vennesland, Pore Solution Composition and Chloride Binding Capacity of Silica Fume Cement Paste, Materials and Structures , Vol.16,No.91, pp.19-25(1983)
- 41) 内川 浩：組成と構造の観点から見た硬化セメントペースト、モルタルおよびコンクリートの類似点と相違点、セメント・コンクリート、No.507、pp.33-46(1989)
- 42) JIS A 5308「レディーミクストコンクリート」、pp.2-3(1998)

第8章 総括

8.1 本研究で得られた結果

本研究では、粉体系高流動コンクリートの品質上の課題¹⁾として挙げられている流動性の変化、すなわち材料の組み合わせによる変化、経時変化ならびに温度依存性、と自己収縮を低減するための粉体材料の材料設計について検討を行い、いくつかの提案を行うとともに、その機構について考察を加えた。さらに、提案した設計条件が鉄筋防食性能に与える影響について塩化物イオンの挙動と空隙構造から検討し、鉄筋防食性能維持のための条件を提案した。本研究で得られた結果を以下に要約する。

第3章「ポリカルボン酸系高性能 AE 減水剤による粒子の分散効果に与える硫酸イオンの影響」では、ポリカルボン酸系高性能 AE 減水剤（以下 PC）による粒子の分散効果に与えるペースト液相中のイオン種および濃度の影響を把握するとともに、その作用機構について考察を行った。ここでの検討には、セメントペーストのモデル系として石灰石微粉末ペーストを使用した。その結果、ペースト液相中に存在するイオンの中で、硫酸イオンが特異的に PC による粒子の分散効果に影響を与えること、硫酸イオン濃度の増加にともない粒子の分散効果が低下することがわかった。硫酸イオンによる分散効果低下の機構を検討した結果、ペースト液相中の硫酸イオンは PC 吸着層厚を減少させる効果を有していることを示し、PC 吸着層厚の減少により PC による立体障害効果が低下し、その結果として粒子の分散効果が低下するものと推定した。

硫酸イオンの溶出源としては、セッコウと硫酸アルカリについて検討した。硫酸イオンによる分散効果の低下は、溶出源の種類に関わらず観察された。セッコウについては、二水セッコウ、半水セッコウいずれを使用した場合も、ペースト液相中に溶出する硫酸イオンは粒子の分散効果に影響を与えること、半水セッコウを使用した場合、ペースト液相中に溶出する硫酸イオン濃度の経時変化にともない PC による粒子の分散効果も大きく変化することを示した。

従来、PC による粒子の分散効果は、PC 吸着層による立体障害効果を主要因とするため、ペースト液相中のイオンの影響を受けにくいと考えられてきたが、ペースト液相中の硫酸イオンが PC による分散作用機構に大きな影響を与える要因であることが明らかになった。これは、粉体系高流動コンクリートの流動性を制御するための材料設計を行う基本的な知見として重要であると考えられた。

第4章「ポリカルボン酸系高性能 AE 減水剤を添加したセメントペーストの流動性に与える硫酸イオンの影響」では、第3章の結果を踏まえ、PC を添加したセメントペーストの流動性に影響を与える要因としてセメント中のセッコウおよび硫酸アルカリに着目し、これらの要因が流動性に与える影響を把握した。この時、ペースト液相中の硫酸イオンに着目し、セッコウお

よび硫酸アルカリが PC 添加セメントペーストの流動性に与える影響の機構について考察した。また、温度条件が PC 添加セメントペーストの流動性に与える影響を把握し、ペースト液相中の硫酸イオン濃度の変化からその機構を考察した。さらに、PC 添加セメントペーストの流動性に与える混和材の影響を把握し、その機構についてもペースト液相中の硫酸イオンの挙動を中心に考察を加えた。

セメント中の半水セッコウ量が増加すると、初期の流動性が低下するとともに、その後の経時変化が増大することを示した。また、セメント中の硫酸アルカリ量の増加にともない、流動性が低下することも示した。いずれの場合も、ペースト液相中の硫酸イオン濃度の増加にともない流動性が低下する傾向にあった。これらの現象の機構を、PC 吸着量と立体障害効果の両面から考察し、PC 吸着量が飽和吸着量に達していない領域においては、硫酸イオンによる PC 吸着量の低下と立体障害効果の低下との相乗効果により流動性が低下するが、ほぼ飽和吸着量に達している場合は、立体障害効果の低下の影響を強く受け流動性が低下するものと推定した。

温度条件の変化にともなう PC 添加セメントペーストの流動性の変化の傾向と、ペースト液相中の硫酸イオン濃度の変化の傾向はよく一致しており、硫酸イオン濃度の増加にともない流動性が低下する傾向にあった。温度条件による硫酸イオン濃度の変化は、セッコウ、特に半水セッコウから溶出する硫酸イオン量の変化に起因するものと考えられた。PC 添加セメントペーストの流動性の温度依存性は、硫酸イオン濃度の変化にともなう PC 吸着層厚の変化を主要因とする立体障害効果の変化によるものと推定された。

混和材を使用した場合、PC 添加セメントペーストの流動性は、混和材混合率の増加にともない向上した。この時、混和材混合率の増加にともない、ペースト液相中の硫酸イオン濃度が減少した。混和材による流動性の向上効果は、結合水量や初期水和生成物の減少に加えて、ペースト液相中の硫酸イオン濃度の減少に起因する PC の立体障害効果の向上を重要な要因とするものと考えられた。高炉スラグ微粉末中のセッコウについても検討し、セメント中のセッコウと同様の機構により流動性に影響を与えることを示した。

以上の結果は、PC を添加したセメントペーストの流動性は、温度条件や混和材使用の有無に関わらず、ペースト液相中の硫酸イオンに支配されることを示すものである。すなわち、PC 添加セメントペーストの流動性の変化を低減するためには、ペースト液相中の硫酸イオン濃度の変化を低減する必要がある。そのためには、セメントだけでなく混合材も含めた粉体材料中の半水セッコウ量と硫酸アルカリ量の調整が重要であると考えられた。

第 5 章「粉体系高流動コンクリートの流動性制御のための材料設計」では、セメントペーストでの検討結果を踏まえ、普通ポルトランドセメント中のセッコウおよび硫酸アルカリが粉体系高流動コンクリートの流動性に与える影響を把握し、流動性の変化を低減するための条件を提案した。さらに、混和材として使用実績の多い高炉スラグ微粉末と石灰石微粉末を対象とし、混和材を使用した粉体系高流動コンクリートについても同様に流動性の変化を低減するための

条件を提案した。この時、高炉スラグ微粉末中のセッコウについても同様に検討した。なお、本研究では、硫酸アルカリの指標として全アルカリ量を選択した。

粉体系高流動コンクリートの流動性の変化を低減するためには、セメント中の半水セッコウ量ならびに全アルカリ量の調整により、ペースト液相中の硫酸イオン濃度の変化を低減することが重要であることを示した。これにより、材料、特にセメントの製造ロット変更にともなう流動性の変化、流動性の経時変化を低減することができると考えられる。温度条件の変化にともなう流動性の変化についても、ある程度低減が可能であった。混和材として高炉スラグ微粉末や石灰石微粉末を使用した場合も、ベースとなるセメント中の半水セッコウ量ならびに全アルカリ量の調整により、同様の効果が得られるものと考えられた。高炉スラグ微粉末中のセッコウについても、セメント同様に、半水セッコウ量の制御が重要であることを示した。

本研究の結果は、ペースト液相中の硫酸イオンが、PC を添加した粉体系高流動コンクリートの流動性を支配する重要な要因の一つであることを示唆している。粉体系高流動コンクリートに使用する材料の製造あるいは選定においては、粉体材料の種類に関わらず、ペースト液相中の硫酸イオン濃度の制御を基本事項として捉える必要があると考えられる。

第6章「粉体系高流動コンクリートの自己収縮低減に関する研究」では、粉体系高流動コンクリートの自己収縮低減を目的として、石灰石微粉末および高炉スラグ微粉末中のセッコウが自己収縮特性に与える影響を把握した。さらに、空隙構造および水和生成物から石灰石微粉末およびセッコウが自己収縮特性に与える影響の機構について考察を加えた。

石灰石微粉末を添加することにより、初期材齢の自己収縮ひずみが減少するとともに、単位引張強度当たりの自己収縮ひずみも減少した。長期材齢においては、石灰石微粉末の添加量に関わらず、自己収縮ひずみの増加が継続する傾向が認められた。初期材齢の自己収縮ひずみの減少は、自己乾燥ならびに硬化体の緻密化の緩和による毛細管張力の低下に起因するものと推定される。長期にわたり継続する自己収縮は、石灰石微粉末の反応による微量な水分変化や水和生成物の構造変化の影響を受け生じるものと推定される。

高炉スラグ微粉末にセッコウを一定量以上添加することにより、自己収縮ひずみが低減するとともに、単位引張強度当たりの自己収縮ひずみが減少した。セッコウの添加による自己収縮の低減は、エトリンガイトの生成にともなう毛細管空隙量の増加によるものと推定された。自己収縮の低減効果を高めるためには、自己収縮が増大する初期材齢においてエトリンガイトの生成量が増加するとともに、長期にわたり生成が維持されるようセッコウの添加量を調製する必要があると言える。

石灰石微粉末あるいはセッコウの添加により、単位引張強度当たりの自己収縮ひずみが減少した。このことは、自己収縮に起因すると考えられるひび割れに対する抵抗性の向上が期待できることを示唆している。ただし、ひび割れに対する抵抗性の評価には拘束ひび割れ試験やクリープ特性を考慮した議論が必要であり、この点については今後より詳細な検討が必要である。

第 7 章「モルタル中の塩化物イオンの挙動と鉄筋腐食性状に与える高炉スラグ微粉末ならびにセッコウの影響」では、高炉スラグ微粉末ならびに高炉スラグ微粉末に添加されるセッコウが粉体系高流動コンクリートの鉄筋防食性能に与える影響を推定するために、塩化物イオンの固定能力と鉄筋腐食性状についてモルタルレベルでの検討を行った。

高炉スラグ微粉末を使用することにより、普通ポルトランドセメントを単独で使用的場合に比べて塩化物イオン固定量が増加した。高炉スラグ微粉末による塩化物イオンの固定は、C-S-H による固定がフリーデル氏塩による固定に先行して生じるものと推定された。セッコウの添加により、塩化物イオン固定量が減少した。これは、エトリンサイト生成量の増加にともなうフリーデル氏塩生成量の減少によると考えられるが、C-S-H による固定量の減少についても可能性が示唆された。

高炉スラグ微粉末を使用したモルタル中の鉄筋腐食は、内在塩化物イオンの影響を受ける場合、水結合材比=0.50 においては普通ポルトランドセメントを単独で使用的場合に比べて若干促進される傾向が認められた。塩化物イオンの影響により硬化体の空隙構造が粗大化し、塩化物イオンの移動や酸素の透過が容易になったためであると推定された。セッコウ添加量を SO_3 量換算で 5.0%まで増加させると、鉄筋腐食が促進される傾向にあった。これは、セッコウ添加による硬化体の空隙構造の粗大化と水溶性塩化物イオンの増加との相乗効果によるものと推定された。W/B=0.33 の場合は、W/B=0.50 に比べて鉄筋腐食は抑制される傾向にあった。これは、空隙構造の緻密化により塩化物イオンの移動や酸素の透過が困難になったためであると推定された。

外来塩化物イオンの影響を受ける場合、高炉スラグ微粉末を使用したモルタルにおいては鉄筋腐食は生じなかった。高炉スラグ微粉末の使用により硬化体が緻密になり、塩化物イオンの浸透が抑制されたためであると考えられる。この場合、セッコウ添加による鉄筋腐食性状の変化は認められなかった。

以上より、高炉スラグ微粉末を粉体系高流動コンクリートに使用する場合は、鉄筋防食性能維持の観点から、内在塩化物イオン量をできるだけ減少することが必要であると考えられる。第 6 章で提案した条件のように、多量のセッコウを添加する場合は、鉄筋腐食が促進される可能性があるため、特に厳しく管理を行なう必要がある。内在塩化物イオン量は、JIS A 5308「レディーミクストコンクリート」の塩化物含有量の上限值である 0.30kg/m^3 を超えないことが望ましいと考えられる。そのために、粉体材料中の塩化物イオン含有量はできる限り低く抑えることが重要である。

8.2 高品質化のための材料設計

本研究において提案した、粉体系高流動コンクリートの高品質化のための材料設計の条件をまとめて示した。

【流動性の制御】

(1) 半水セッコウ量の調整

- ・普通ポルトランドセメントに含有されるセッコウ中の 80%以下とする。(セメント中の SO_3 量が 2.0%程度の場合)
- ・高炉スラグ微粉末にセッコウを添加する場合、半水セッコウの添加あるいは製造工程における二水セッコウから半水セッコウへの変化を避ける。

(2) 全アルカリ量の調整

- ・普通ポルトランドセメント中の全アルカリ量 ($\text{Na}_2\text{O}_{\text{eq}} = \text{Na}_2\text{O} + 0.658 \text{ K}_2\text{O}$) を 0.5%以下とする。

【自己収縮の低減】

(1) 石灰石微粉末の添加

- ・結合材を含む粉体材料の合計質料に対して内割で 30%程度以上添加する。

(2) セッコウの添加

- ・高炉スラグ微粉末を使用した場合、高炉スラグ微粉末とセッコウとの合計質量に対して SO_3 量換算で 5.0%程度となるように内割添加する。

【鉄筋防食性能の維持】

(1) 塩化物イオン含有量の調整

- ・高炉スラグ微粉末を使用する場合、コンクリート中の塩化物イオン含有量の上限値を 0.30kg/m^3 とする。セッコウを添加する場合、特に留意する。

以上の提案は、個々の課題に対応するための設計条件である。実際の材料設計においては、あらゆる要求性能に対して照査を行い、最適な条件を決定する必要がある⁹⁾。

8.3 今後の課題と展望

本研究では、粉体系高流動コンクリートの高品質化を可能とする粉体材料の材料設計についていくつかの提案を行うとともに、その機構について考察を加えた。本研究の検討により多くの知見が得られたが、課題も明らかとなった。今後の検討課題を、以下に要約した。

第3章と第4章については、以下の課題が挙げられる。

- (1) 本研究では、PC によるセメント分散効果に与える水和反応の影響について、エトリンガイトの生成量あるいは結合水量の変化から考察を加えた。第5章の課題でも述べるように、特に流動性の経時変化について検討する場合、水和反応の影響についてより詳細な検討が必要であると考えられる^{2),3),4)}。

第5章については、以下の課題が挙げられる。

- (1) 高温時における流動性の経時変化については、セメント中の半水セッコウあるいは硫酸アルカリの調整だけでは低減することができなかった。この現象については、セメントの水和反応との相関が推定されるが、その機構は明確ではない^{2),3),4)}。機構についての詳細な検討とともに、流動性の変化を低減するための方策について検討する必要がある。
- (2) 本研究では、代表的な PC を 1 種類選んで検討を行ったが、その他にもいくつかの化学組成を有する PC が市販されている^{5),6),7)}。他の組成を有する PC についてもペースト液相中の硫酸イオンの影響を受け流動性が低下することが示されているため、基本的には本研究で提案した材料設計により流動性の変化が低減されるものと考えられるが、検討が必要である。

第 6 章については、以下の課題が挙げられる。

- (1) 石灰石微粉末あるいはセッコウの添加により、単位引張強度当たりの自己収縮ひずみが減少したことから、自己収縮に起因すると考えられるひび割れに対する抵抗性の向上が期待できるものと考えられる。ひび割れに対する抵抗性の評価には拘束ひび割れ試験やクリープ特性を考慮した議論が必要であり、この点については今後より詳細な検討が必要である。
- (2) 石灰石微粉末を結合材の内割少量添加とした場合、長期にわたり自己収縮が継続する傾向にあった。本研究では、石灰石微粉末の水和反応との関連を示唆したが、その機構については不明な点が多く、水和物の観察を中心とした詳細な検討が必要である。

第 7 章については、以下の課題が挙げられる。

- (1) 内在塩化物イオンの影響を受ける場合、高炉スラグ微粉末を使用することによりモルタル中の鉄筋腐食が促進される傾向を示した。塩化物イオンが鉄筋腐食に与える影響は、コンクリートの pH により異なるとの指摘もあるため⁸⁾、より詳細な検討が必要である。

最後に、粉体系高流動コンクリートのさらなる普及に対する展望を述べ、本研究を締めくくりたい。

本研究では、粉体系高流動コンクリートの品質向上を目的とした粉体材料の材料設計について、いくつかの提案を行った。また、耐久性の基本となる鉄筋防食性能に与える粉体材料の影響について検討し、防食性能維持のための条件を提案した。従来のコンクリートに比べて、施工性、耐久性に優れると考えられる高流動コンクリートも、現状、その普及率は生コンクリート出荷総数の 1% にも満たない¹⁰⁾。本研究で検討した品質上の課題に加えて、コンクリート単価の上昇にともなう初期建設投資の増加が重要な課題になっているものと考えられる^{10),11)}。高流動コンクリートのさらなる普及のためには、耐久性の向上を考慮したコンクリート構造物の時間的なシナリオの設定、ならびにシナリオに基づいたライフサイクルコストの算定が必要で

あると考えられる^{12),13),14),15),16)}。

コンクリート構造物の建設から、維持管理を経て、供用終了までを一つのシナリオとすると、供用年数が同一であれば、大きく分けて次の2つの時間的なシナリオが考えられる。

- (1) コンクリートの耐久性能は従来どおりとし、補修、補強により維持する。
- (2) コンクリートの耐久性能を高め、(1)に比べて補修、補強の開始時期を遅らせるとともに間隔を長くする。

汎用コンクリートを使用した場合のシナリオを(1)とすると、高流動コンクリートを使用した場合のシナリオは(2)である。(2)のシナリオでは、(1)に比べて初期コストは増加するが、維持管理コストは(1)に比べて低くなる。そのため、初期コストの大小だけからトータルコストの大小を判断することはできない。維持管理コストの抑制を考慮したライフサイクルコストの算定により、(2)のシナリオの選択、すなわち高流動コンクリートの採用の可能性が高まるであろう。なお、ここでは、高流動コンクリートを用いることにより初期投資が高くなると仮定したが、汎用のコンクリートに比べて施工性ならびに耐久性が向上することから、構造設計上の工夫により初期投資を抑えることも可能であると考えられる^{17),18)}。

このようなシナリオの設定ならびにライフサイクルコストの算定には、以下に示すような、耐久性能の向上を確かなものとする材料設計ならびに時間的なシナリオを考慮した構造物の設計法の確立が不可欠である。

- (1) 施工性能(フレッシュな状態での性能)、初期性能(打設後から強度が発現するまでの性能)、および耐久性能(長期的な品質変化に関する性能)に関してさらなるデータの蓄積を行い、様々な要求性能に応えることのできる材料設計システムの構築⁹⁾
- (2) 要求性能、材料コスト、維持管理コストを勘案し、コンクリート構造物にとって最適なシナリオを設定できる構造物の設計体系の構築^{12),13),14)}

高流動コンクリート(特に粉体系)は、流動性や自己充填性の確保のために低水セメント比にならざるを得ず、初期の硬化特性に着目すると過剰品質であると判断される場合が多い。高流動コンクリートの最も注目すべき特徴である耐久性の向上効果を発揮するためにも、上記のようなシステム、特にコンクリート構造物のシナリオデザインを可能とする設計体系の構築が必要であると考えられる^{12),13),14)}。

粉体系高流動コンクリートの品質上の課題である流動性の変化の低減や、自己収縮の低減を可能とする粉体材料の材料設計について提案するとともに、コンクリート構造物の耐久性予測の基礎的な知見となる塩化物イオンの挙動と鉄筋腐食性状のメカニズムについて考察を加えた本研究の成果は、このような技術の体系化にわずかながら貢献できるものとする。

【参考文献】

- 1) 土木学会：高流動コンクリートに関する技術の現状と課題，pp.41-88(1996)
- 2) 姜 珍圭、李 琮揆、坂井悦郎、大門正機：C₃A-セッコウ系水和反応に及ぼす分散剤の影響、第53回セメント技術大会講演要旨、pp.28-29(1999)
- 3) 上松千津子、名和豊春、木之下光男、一坊寺英夫：ポリカルボン酸系高性能 AE 減水剤とセメントの相互作用に及ぼす温度の影響、セメント・コンクリート論文集、No.54、pp.660-665(2000)
- 4) 服部健一：スランプロスのメカニズムおよびその対策、材料、Vol.29、No.318、pp.240-246(1980)
- 5) 木之下光男：コンクリート用化学混和剤の最近の動向、化学工業、Vol.49、No.5、pp.383-391(1998)
- 6) 川上 晃、坂井悦郎、林田健太郎、本多 進、伊藤昭則、大門正機：高分子分散剤を添加した CaCO₃-H₂O サスペンションの流動性に及ぼす無機電解質の影響、日本セラミックス協会学術論文誌、Vol.108、No.1、pp.74-79(2000)
- 7) 小川彰一、山田一夫、岡田和寿、羽原俊祐：硫酸イオンの影響を受けにくいポリカルボン酸系高性能 AE 減水剤を用いたコンクリートの流動性、コンクリート工学年次論文報告集、Vol.22、No.2、pp.169-174(2000)
- 8) C.M.Hansson, Th. Frølund and J.B. Markussen : The Effect of Chloride Cation Type on the Corrosion of Steel in Concrete by Chloride Salts, Cement and Concrete Research, Vol.15, pp.65-73(1985)
- 9) 日本コンクリート工学協会：材料設計支援システム研究委員会報告書、材料設計とコンクリート構造物の性能に関するシンポジウム、pp.84-89(1999)
- 10) 児玉好正：高流動コンクリートのアンケート結果ー中堅建設会社や製品工場の使用が広がる、月刊コンクリートテクノ、Vol.21、No.2、pp.15-34(2002)
- 11) 例えば 和泉意登志：高流動コンクリート（建築）、コンクリート工学、Vol.49、No.11、pp.41-43(1998)
- 12) 宮川豊章：リハビリテーションのすすめーコンクリート構造物のシナリオ・デザイン、コンクリート工学、Vol.36、No.7、pp.4-5(1998)
- 13) 宮川豊章：土木コンクリート構造物のためのシナリオーシナリオデザインへの招待ー、セメント・コンクリート、No.632、pp.20-26(1999)
- 14) 土木学会：2001 年制定コンクリート標準示方書〔維持管理編〕制定資料、pp.6-7(2001)
- 15) 例えば 高橋敏樹、竹田宣典、十河茂幸：ライフサイクルコストを考慮した耐久性設計および補修計画システム、複合劣化コンクリート構造物の評価と維持管理計画に関するシンポジウム論文集、pp.45-50(2001)
- 16) 例えば 堤 知明：リハビリテーションと耐久設計ー土木関係ー、コンクリート工学、

Vol.36、No.7、pp.45-47(1998)

17) 例えば 宮本幸始：構造設計合理化によるコスト縮減、コンクリート工学、Vol.49、No.11、pp.34-36(1998)

18) 例えば 佐野清史：増粘剤を用いた高性能コンクリートに関する研究、京都大学学位論文、pp.267-269(2000)